

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*ЛЕМЕШКО Александр Борисович*

**Выпускная квалификационная работа**

*Кристаллохимические исследования алюмолитиевых слюд из редкометальных  
гранитных пегматитов месторождения *Petsch* (Бразилия)*

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа СВ.5091 «Геофизика и геохимия»

Научный руководитель:

доцент кафедры  
кристаллографии СПбГУ,  
к.г.-м.н., Т.Ф. Семенова

Рецензент:

генеральный директор  
ООО «Соколов»,  
к.г.-м.н., П. Б. Соколов

Санкт-Петербург

2019

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Минералогия и кристаллохимия алюмолигитовых слюд (обзор) .....	5
1.1. Геология и минералогия слюд .....	5
1.2. Состав и политипизм алюмолигитовых слюд .....	7
1.3. Практическое значение .....	10
Глава 2. Геология и минералогия исследованных образцов .....	12
2.1. Краткая геологическая характеристика .....	12
2.2. Минералогическая характеристика.....	13
Глава 3. Химический состав слюд.....	17
3.1. Условия эксперимента.....	17
3.2. Результаты химического анализа.....	18
Глава 4. Политипизм алюмолигитовых слюд.....	26
4.1. Методика рентгенографического исследования .....	26
4.2. Определение политипной модификации .....	27
4.3. Политипия и химико-морфологические особенности слюд .....	29
4.4. Определение параметров элементарной ячейки .....	30
Глава 5. Высокотемпературная кристаллохимия лепидолита 2М <sub>1</sub> .....	33
5.1. Терморентгеновский эксперимент.....	33
5.2. Фазовые превращения и термические деформации. ....	34
Глава 6. Уточнение кристаллических структур лепидолитов 2М <sub>1</sub> и 3Т .....	39
6.1. Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры.....	39
6.2. Кристаллическая структура лепидолита 2М <sub>1</sub> .....	41
6.3. Кристаллическая структура лепидолита 3Т .....	46
6.4. Структурные особенности лепидолита 2М <sub>1</sub> и лепидолита 3Т и слюд 3Т .....	52
6.5. Типоморфизм лепидолитов 2М <sub>1</sub> и 3Т .....	55
Заключение.....	57
Список литературы .....	59

## Введение

Возможность постройки безжелезистых литиевых слюд различным способом заселения литием цис- и транс-октаэдрических структурных позиций в сочетании с различным характером изменения тетраэдрических слоев структуры говорит о том, что состав таких слюд, меняясь в очень широком диапазоне, должен быть чутким индикатором РТХ-параметров среды минералообразования. Между тем, данных по вариациям состава состава слюд лепидолитового ряда еще крайне недостаточно не только для решения этого вопроса, но и для достоверной оценки распространенности алюмолитиевых слюд того или иного минерального состава в различных типах месторождений.

Другим недостаточно ясным вопросом конституции алюмолитиевых слюд является их принадлежность к определенным политипным модификациям и связь между политипизмом, составом и условиями образования. Достоверное установление политипной модификации слюды по порошковым дифрактограммам, особенно в случае смеси отдельных политипов, – непростая задача. Поэтому здесь специально рассматривается и этот вопрос.

Целью работы стало изучение кристаллохимических особенностей алюмолитиевых слюд, используя возможности современного высокоточного оборудования. В качестве объекта были взяты ранее не изученные алюмолитиевые слюды из редкометальных гранитных пегматитов месторождения Petsch, Арасуаи, штат Минас-Жерайс на востоке Бразилии.

В задачи исследования входило:

- изучение минеральной ассоциации;
- ознакомление с литературными данными по вариациям химического состава и политипии слюд;
- определение химического состава;
- определение политипной модификации и параметров элементарной ячейки;
- уточнение кристаллических структур алюмолитиевых слюд;
- терморентгеновское исследование;
- сопоставление полученных характеристик с кристаллохимическими особенностями.

Рентгенографические исследования проведены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на порошковых дифрактометрах Miniflex II, Bruker D2 PHASER и Rigaku UltimaIV с высокотемпературной камерой, монокристалльном дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO». Микронзондовый анализ проведен во ВСЕГЕИ на

сканирующем электронном микроскопе Supra 55 VP, оснащенном приставкой для микрорентгеноспектрального анализа X-Max.

Работа состоит из шести глав, введения, заключения, списка использованной литературы, фактический материал иллюстрирован 15 таблицами и 25 рисунками.

Автор выражает благодарность генеральному директору фирмы ООО «Соколов» Павлу Борисовичу Соколову за предоставление образцов и данных рентгеновского микроспектрального анализа; сотрудникам ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Андрею Анатольевичу Золотареву, Наталье Владимировне Платоновой и Марии Георгиевне Кржижановской за помощь в проведении эксперимента, расшифровке и интерпретации полученных данных; научному руководителю Татьяне Федоровне Семеновой за большой вклад в выполнении данной работы.

## Глава 1. Минералогия и кристаллохимия алюмолитиевых слюд (обзор)

Название – от греч.  $\lambda\epsilon\pi\iota\varsigma$  [лепис] – чешуйка, пластинка и  $\lambda\iota\theta\varsigma$  [литос] – камень (Минералы, 1992). Лепидолит — триоктаэдрические слюды трилитоинит-полилитоинитового ряда или близкие к ним; светлые слюды, содержащие в своем составе литий.

### 1.1. Геология и минералогия слюд

*Условия нахождения в природе.* Лепидолит наиболее распространен среди литиевых слюд. Развиг в гранитах, особенно широко в редкометальных альбитизированных гранитах и редкометальных гранитных пегматитах, а также в связанных с ними кварц-калшпатовых метасоматитах и грейзенах, встречается в кварцевых жилах, иногда в миароловых пустотах.

Образуется метасоматическим путем в результате замещения более ранних минералов (биотита, мусковита, микроклина и др.) с последующей перекристаллизацией, приводящей к укрупнению выделений; в трещинах и пустотах – путем свободной кристаллизации из растворов.

*Форма выделения.* Лепидолит образует листочки, пластинки, пачки пластинок чешуйчатые и розетковидные агрегаты, кристаллы, иногда друзы кристаллов (рис. 1а,б), скорлуповатые и скорлуповато-концентрические выделения («барботов глаз» (рис 1в)). Кристаллы таблитчатые и короткопризматические, псевдогексагональные, реже конусовидные, конусовидно-столбчатые и боченоковидные. Основные формы:  $c(001)$ ,  $b(010)$ ,  $m(110)$ . Двойники и тройники по слюдяному закону.



(а)



(б)



(в)

*Рис.1. Форма выделения лепидолитов:*

*(а) – кристаллы лепидолита, (б) – друза кристаллов, (в) – сферолит типа «барботов глаз»*  
([www.Mindat.org](http://www.Mindat.org))

*Минералогическая характеристика.* Отличается широкими вариациями состава. Характерны повышенные содержания Rb и Cs. Цвет — белый, серовато-белый, серый, серебристый, серебристо-синий, светло-голубой, желтоватый, зеленоватый, розовый, розовато-красный, светло-фиолетовый, сиреневый, буроватый. Светится - в ультрафиолетовых лучах – слабое коричневатое красное свечение. Наблюдается слабая триболюминесценция и катодолюминесценция, также выявлена рентгенолюминесценция. Блеск — стеклянный, часто перламутровый. Просвечивает, в тонких листочках прозрачен. Твердость — 2—4. Микротвердость 94-112 кгс/мм<sup>2</sup>. Плотность — 2,80—2,99 г/см<sup>3</sup>. Спайность по (001) весьма совершенная, по (110) и (010) несовершенная. Листочки упругие (Минералы, 1992).

*Номенклатура слюд* приведена в соответствии с опубликованным заключительным докладом подкомитета по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной Минералогической Ассоциации (КНМНМ ММА) (Номенклатура слюд, 1998).

Пунин с соавторами пишет (Пунин и др., 1997), что особое внимание привлекают слюды редкометалльных гранитоидов и пегматитов, обладающие сложным химическим составом и широко развитым изоморфизмом (явление, выражающееся в свойстве, или

способности, химических элементов (атомов) замещать друг друга в кристаллах и минералах (Геологический словарь, 1978). Последний характерен слюдам наряду с явлением политипизма (явление существования у элементов или соединений двух, или более структур с разной последовательностью укладки, кристаллографически сходных плотноупакованных слоёв или слоистых «пакетов» атомов ([www.mining-enc.ru](http://www.mining-enc.ru)), что обуславливается их структурой.

## **1.2. Состав и политипизм алюмолитиевых слюд**

*Химический состав.* Согласно авторам работы (Гордиенко и др., 1991) вхождение лития в структуру мусковита осуществляется по трем схемам гетеровалентного изоморфизма. Первая схема затрагивает незаселенные транс-октаэдры и тетраэдрические позиции структуры мусковита ( $\square + \text{Al}^{3+}_{\text{VI}} + \text{Al}^{2+}_{\text{IV}} \rightarrow 2\text{Li}^{+}_{\text{VI}} + \text{Si}^{4+}_{\text{IV}}$ ), таким образом, осуществляется переход от диоктаэдрической слюды к триоктаэдрической, что в конечном итоге приводит к миналу с типовой формулой  $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$ , который получил название полилитионит. Вторая схема изоморфизма, затрагивая исключительно заселение октаэдрических позиций, но оставляя неизменным алюмокремнекислородные тетраэдрические слои структуры мусковита, а также соответствующая переходу от диоктаэдрической слюды к триоктаэдрической ( $\text{Al}^{3+}_{\text{VI}} \rightarrow 3\text{Li}^{+}_{\text{VI}}$ ), приводит в конечном итоге к другому миналу – трилитиониту с типовой формулой  $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ . Третья схема изоморфизма не затрагивает вакантные транс-октаэдры, сохраняя неизменным диоктаэдрический мотив структуры мусковита. Литий входит только в цис-октаэдры вместо алюминия, но при этом происходит изменение состава алюмокремнекислородных тетраэдрических слоев структуры ( $\text{Al}^{3+}_{\text{VI}} + 2\text{Al}^{3+}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Li}^{+}_{\text{VI}} + 2\text{Si}^{4+}_{\text{IV}}$ ). В конечном итоге это приводит к миналу с типовой формулой  $\text{KLi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ , названному литиймусковитом.

Таким образом, рассматриваемые слюды представляют собой сложную четырехкомпонентную систему мусковит (Му) – полилитионит (Плт) – трилитионит (Тлт) – литиймусковит (ЛМу) (Гордиенко и др., 1991). Соответственно термин «лепидолит» является общим названием слюд с низким содержанием железа и высокой концентрацией лития. А его смысл недостаточен для полной характеристики этой минеральной группы.

В работе (Гордиенко и др., 1991) было показано, что наиболее наглядно состав любой слюды из группы мусковита-лепидолита можно представить в виде фигуративной точки на спаренной трехкомпонентной диаграмме с общей стороной, соответствующей двухкомпонентной системе Му–Плт. На такой диаграмме (рис. 2) системой изолиний равной плотности (изоплеты) показана концентрация фигуративных точек состава отдельных

образцов слюд, приходящихся на равносторонний треугольник со сторонами, равными 10% соответствующего минала.

Общий объем выборки, использованной для характеристики состава лепидолитов из гранитных пегматитов, составляет 280 образцов. Наиболее обычны алюминиевые слюды, соответствующие составу тройной системы Му-Плт-Тлт, на долю которых приходится более 80% всех известных образцов лепидолита, максимальное сгущение точек (более 6 на единицу площади) приходится на центр правого (трилитионитового) треугольника, соответствующего содержанию 30% Плт-Тлт и 40 % Му, Зона максимального сгущения фигуративных точек состава лепидолитов, где сосредоточено более 30% образцов всей выработки, распространяется до состава, соответствующего 15 % Му, при соотношении Плт–Тлт, близком 1:1.

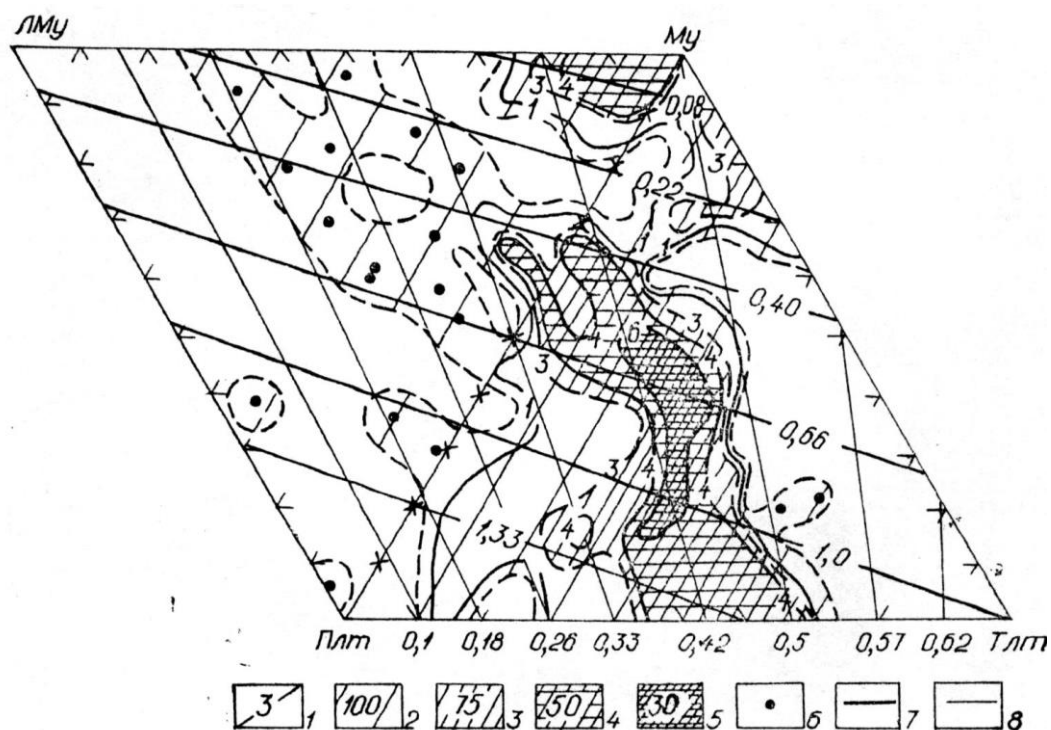


Рис. 2. Распространенность слюд ряда лепидолита определенного состава в гранитных пегматитах: 1 – изоплеты и значение плотности распределения (количество фигуративных точек состава на единицу площади, равную 10 % условных миналов); 2-5 – площади, концентрирующие в себе соответственно 100, 75, 50 и 30 % анализов слюд; 6 – фигуративные точки отдельных редких анализов; 7 – изолинии  $Li/Al_{VI}$  - отношения; 8 – изолинии  $Al_{IV}/Al_{VI}$  - отношения (Гордиенко и др., 1991)

Непосредственно к этой зоне примыкает более широкая область, где сосредоточено до 45% анализов этой выработки. Она частично захватывает смежный левый (литиймусковитовый) треугольник, в котором находятся слюды с содержанием до 10% ЛМу.



Таким образом, для наиболее распространенных слюд лепидолитового ряда характерно довольно выдержанное содержание Плт при значительно более широких колебаниях Тлт и Му. Обращает на себя внимание отсутствие слюд с содержанием Тлт более 70% и менее 20-25% Плт (пустое поле в нижней правой части трилитонового треугольника) (Гордиенко и др., 1991).

Слюды, содержащие ЛМу – минал, несомненно более редки, чем содержащие Тлт – минал. При этом в трехкомпонентной системе ЛМу-Плт-Му фиксируется сгущение точек в области с резким преобладанием Му (80-90%) и низким содержанием ЛМу (9 до 20%) и Плт (до 10%). На эту область приходится около 70% всех алюмолитиевых слюд в литиймусковитовом треугольнике. Слюды с содержанием более 20% ЛМу являются весьма экзотическими. На их долю приходится не более 4% объема общей выборки. Максимальное содержание Лму составляет 64%. Характерно также, что в ЛМу-треугольнике практически незаполненной остается зона с содержанием Му меньше 30-40% (крайняя левая часть треугольника). Лишь в его нижнем углу в зоне с содержанием Плт более 60% располагается 4 анализа экзотических слюд.

Таким образом, несмотря на указанные ограничения, состав алюмолитиевых слюд широко варьирует по следующим параметрам: содержанию  $\text{Li}^+$ , содержанию  $\text{Al}^{3+}$ , соотношению  $\text{Al}^{3+}_{\text{IV}}/\text{Al}^{3+}_{\text{VI}}$  и содержанию  $\text{Si}^{4+}$ . Состав таких слюд, меняясь в очень широком диапазоне, должен быть чутким индикатором физико-химических параметров среды минералообразования.

*Политипизм.* Другим недостаточно ясным вопросом конституции алюмолитиевых слюд является их принадлежность к определенным политипным модификациям и связь между политипизмом, составом и условиями образования. Политипизм представляет собой наложение слоев с определенной последовательность их разворотов. Последовательность повторяется после каждого N слоя. Дж.Смит и Х. Йодер (Франк-Каменецкий, 1983) вывели шесть теоретически возможных политипных модификаций структуры слюд при условии, что угол между двумя векторами, соединяющими ионы К в соседних слоях, принимает только одно значение. В обозначениях политипных модификаций первая цифра дает количество слоев в элементарной ячейке, а второй символ указывает на ее симметрию.

Для слюд ряда лепидолита установлены следующие политипные модификации: 1М, 2М<sub>1</sub>, 2М<sub>2</sub> и 3Т. Последний установлен в единственном числе по монокристалльным данным. Отмечены и более сложные политипы, например, 3М<sub>2</sub>. Их диагностика проведена в основном по результатам монокристалльных исследований. Все структурно изученные слюды находятся в области высоколитиевых лепидолитов между Плт и Тлт и характеризуются упорядоченным

заселением октаэдрических катионов с преобладанием лития в позиции M1, а алюминия в позиции M2.

По данным порошковых исследований алюмолитиевых слюд (Гордиенко и др., 1991) лепидолиты политипной модификации 1M находятся в области высоколитиевых слюд (содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  4.39-6.85 мас. %) между Плт и Тлт. Слюды 2M<sub>1</sub> характеризуются невысоким содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  (менее 1.0 мас.%), то есть их фигуративные точки концентрируются в ЛМу. Политип 2M<sub>2</sub> считается редким и установлен в литиевых слюдах также между Му-Плт и Плт-Тлт.

Смеси политипов в подавляющем большинстве представлены 1M+2M<sub>1</sub>, причем политип 2M<sub>1</sub>, как правило, преобладает. Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в этих образцах изменяется в широких пределах (0.17 – 6.51 мас.%). Смеси политипных модификаций 2M<sub>1</sub>+2M<sub>2</sub> и тройные смеси политипов 1M+2M<sub>1</sub>+2M<sub>2</sub> относительно редки в данной выборке: только один образец представлен первой смесью и два – второй (Гордиенко и др., 1991).

### ***1.3. Практическое значение***

*Практическое значение слюд.* Научная и практическая значимость структурных и кристаллохимических исследований слюд, занимающих важное положение в структурной минералогии, определяется целым рядом факторов. Благодаря высокой электроизоляционности, антифрикционности, термостойкости и другим ценным свойствам слюды являются промышленным продуктом и находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. Как широко распространенные порообразующие минералы они встречаются почти во всех генетических типах пород и месторождений, легко приспосабливаются к разнообразным физико-химическим и термодинамическим условиям, фиксируя в особенностях своих структур различные изменения геологических обстановок. Кроме того, слюды служат структурной моделью всех слоистых силикатов, играющих важную роль в строении земной коры. Успешное применение слюд в промышленности и при решении геолого-минералогических проблем требует всестороннего изучения их структурных характеристик комплексом физических и физико-химических методов и прежде всего – методов рентгеноструктурного анализа.

Помимо традиционных областей применения – электротехника и радиотехника появились новые направления использования слюд. Термическая и химическая обработка слюдяных концентратов дает ряд синтетических материалов – сиплопласты, карбопласты и др. В процессе выщелачивания из слюд извлекаются редкие элементы, такие как литий, рубидий и цезий. Слюдяной концентрат можно также использовать в гидролизном производстве алюминия. Добавка солей лития к электролиту алюминиевых электролизеров

резко повышает производительность процесса. Экспериментальными работами НИИ ВАМИ было показано, что вместо дорогостоящих солей лития можно использовать непосредственно слюдяной концентрат. Предварительное кондиционное требование этой отрасли промышленности к слюдяному концентрату составляют 2.5 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , максимальное содержание вредных примесей ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) не должно превышать 7%.

Установленные структурные особенности слюд не дают однозначного ответа о их роли при образовании различных политипов. Возможно, на образование политипов влияют более тонкие структурные особенности, выявление которых требует весьма тщательного проведения эксперимента и более прецизионного уточнения структуры.

## Глава 2. Геология и минералогия исследованных образцов

### 2.1. Краткая геологическая характеристика

Исследовали образец из редкометальных гранитных пегматитов месторождения Petsch, Арасуаи, штат Минас-Жерайс (англ. Minas Gerais) – штат на востоке Бразилии. Расположен в восточной, самой высокой, части Бразильского плоскогорья (рис. 3).

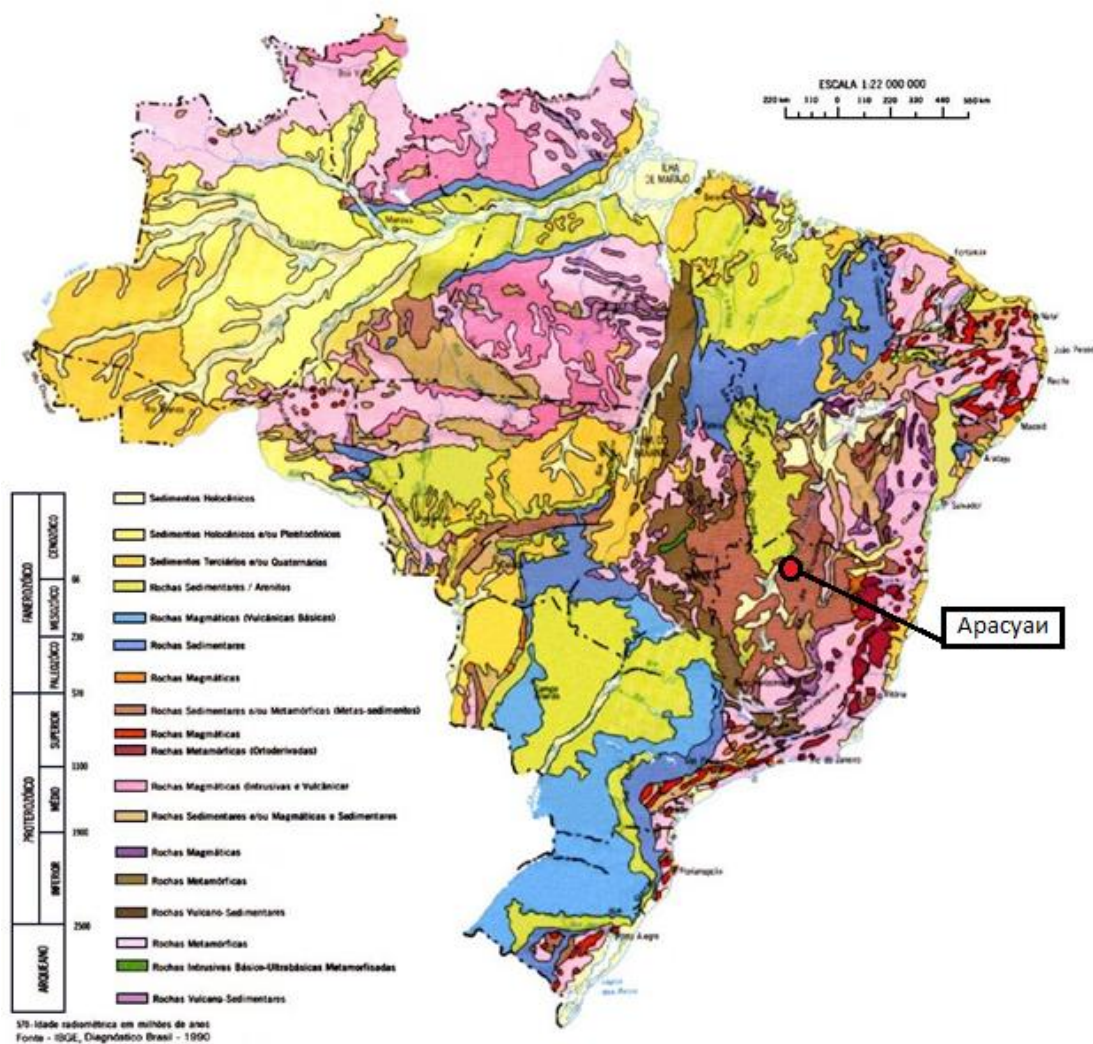


Рис. 3. Арасуаи на геологической карте Бразилии

([www.infoescola.com](http://www.infoescola.com))

Редкометалльный рудный район в штате Минас-Жерайс занимает площадь 100x300 км и включает мезозойские карбонатитовые комплексы, расположенные между базальтами бассейна Парана и кратоном Сан-Франсиску, с которыми связаны месторождения руд ниобия и фосфора (Араша, Тапира), титана (Тапира, Салитри-I, Салитри-II, Серра-Негра), а также рудопроявления редкоземельных элементов, барита, магнетита, вермикулита (Корбел, Новак, 2004).

## 2.2. Минералогическая характеристика

В состав изученного образца (рис. 4), по результатам исследования входят такие минералы как мусковит, лепидолит, альбит, верделит и колумбит.

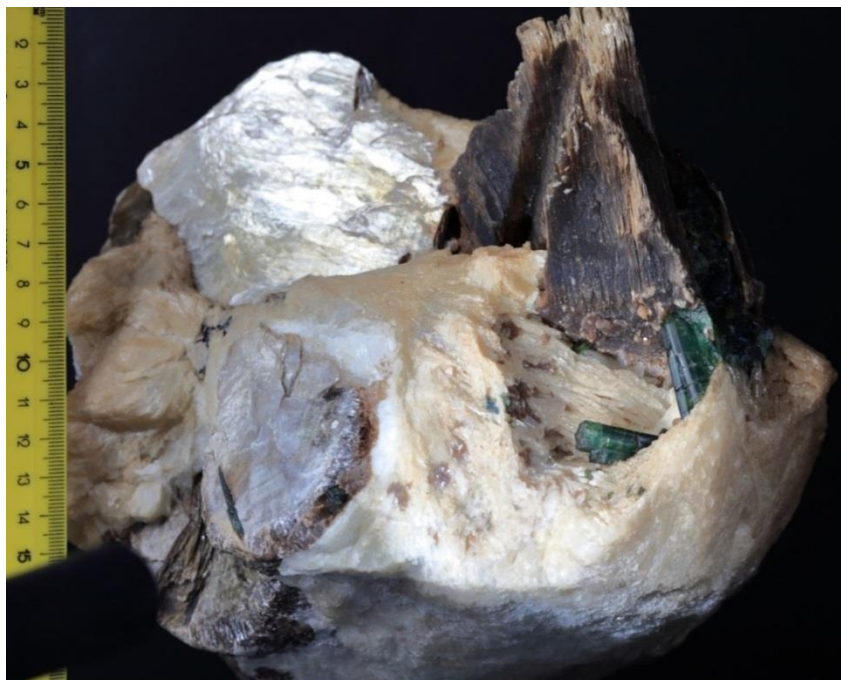


Рис. 4. Фото изучаемого образца

**Слюды** представлены в образце мусковитом и лепидолитом. Мусковит образует крупные таблитчатые или столбчатые кристаллы псевдогексагонального габитуса в поперечном сечении. В разрезе перпендикулярно спайности наблюдается зональность - цвет мусковита в зонах меняется от желто-коричневый до темно-коричневого, вероятно, за счет вхождения примеси железа и/или марганца. Максимальная мощность мусковита в образце достигает 75 мм (рис. 5). Кристаллы мусковита моноклинной сингонии. Спайность по базису весьма совершенная. Мусковит легко раскалывается на тончайшие листочки, что обуславливается его кристаллической структурой (Минералы, 1972).

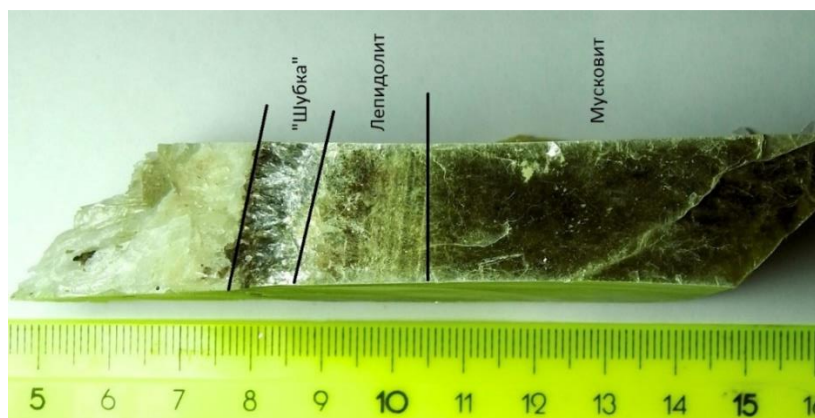


Рис. 5. Мусковит и лепидолит из образца



Лепидолит «обрастает» мусковит, образуя вокруг него зону мощностью до 15 мм с достаточно резкой границей между слюдами (рис. 5). При этом ориентировка кристаллов изменяется на 90°. Цвет лепидолита меняется от серебристого у границы с мусковитом до лилово-сиреневого в центральной части зоны. Затем образуется «шубка» - мелкие хорошо ограненные столбчатые кристаллы слюды серебристого цвета (рис. 5).

**Альбит** – минерал из подгруппы плагиоклазов группы полевых шпатов. (от лат. albus - белый), крайний член ряда твёрдого раствора альбит-анортит (Минералы, 2003). Химическая формула -  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Принадлежит к триклинной сингонии. Цвет минерала белый с желтоватой побелалостью. Спайность совершенная по (010), средняя по (110). Блеск сильный – стеклянный. Твердость 6-6,5.

Таблитчатые кристаллы альбита образуют зернистую массу (рис. 6), обрастающую кристаллы слюды. Мощность доходит до 100 мм.

Для определения параметров элементарной ячейки альбита был проведен анализ на порошковом дифрактометре Bruker D2 PHASER.  $\text{CuK}\alpha$  излучение, величина подаваемого тока 10 мА, напряжение 30 кВ, вертикальная щель – 1.25 мм, вторая щель – 0.8 мм, третья щель открыта). При регистрации дифракционной картины использовался шаг  $0.02^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), скорость движения счетчика  $2^\circ$ , интервал съемки  $5-70^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ). Параметры уточнены в программе TOPAS 5 методом Ритвельда с использованием базы порошковых дифракционных данных ICSD ( $R_p = 6,51$ ). В результате эксперимента были получены следующие параметры элементарной ячейки для альбита:  $a = 8,1486(4)$ ,  $b = 12,8006(4)$ ,  $c = 7,1631(2)$  Å,  $\alpha = 94,239(3)$ ,  $\beta = 116,591(2)$ ,  $\gamma = 87,745(3)$  (°), которые согласуются с данными картотеки PDF, 01-083-1605.

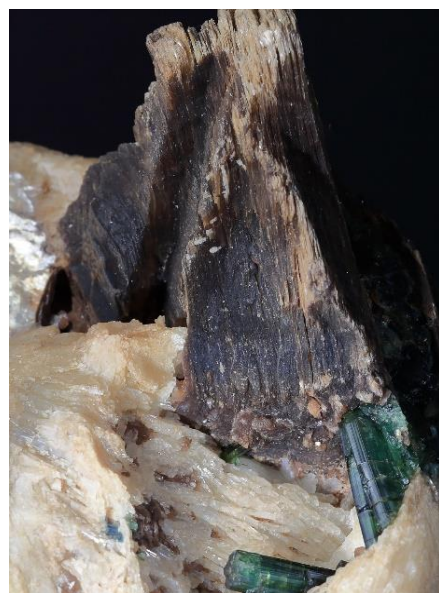


Рис. 6. Альбит, мусковит, верделит

**Верделит** – зелёная разновидность турмалина эльбаита. Образуется из твёрдого раствора эльбаит-шерл. Химическая формула  $\text{Na}(\text{Al}_{1,5}\text{Li}_{1,5})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ . Верделит относится к тригональной сингонии, пространственная группа  $R3m$ . Минерал просвечивающий с хорошо развитым явлением плеохроизма, поэтому цвет в образце меняется от травяно-зеленого и изумрудного до голубовато-синего. Спайность отсутствует. Явно выраженный стеклянный блеск. Твердость 7,5. Кристаллы вытянутые, столбчатой формы, в поперечнике псевдогексагональные. Длина достигает 50 мм, диаметр 22 мм. Прорастают мусковит, что позволяет сделать вывод об их более позднем образовании (рис. 6).

Самые крупные месторождения верделита (бразильские изумруды) находятся в Бразилии. Именно здесь был обнаружен "Веселый зеленый гигант" - камень, весом в 2,4 кг (12000 карат). Размер этого кристалла составил 33 x 7 см. Сейчас "Веселый зеленый гигант" хранится в Нью-Йоркском Музее естественной истории (Батехтин, 2007).

В ходе работы был проведен анализ верделита методом порошковой дифрактометрии. По положению пиков (рис. 7) было установлено, что данный минерал действительно является турмалином эльбаитом.

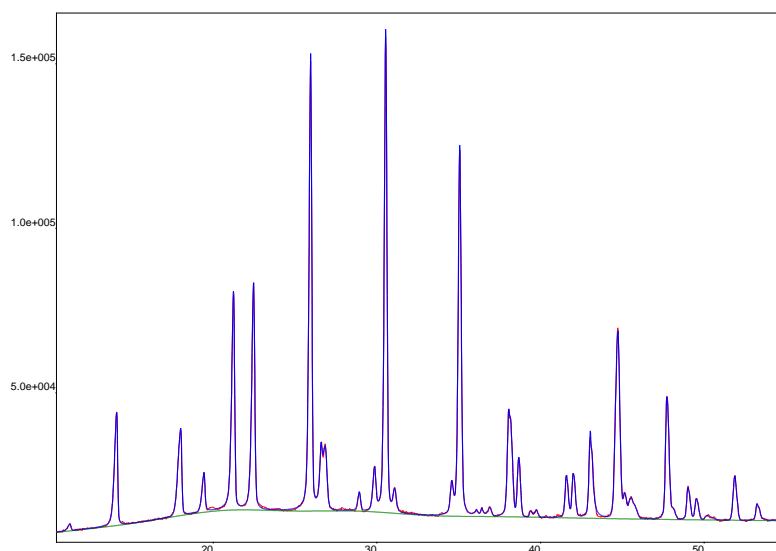


Рис. 7. Рентгенограмма верделита

Так же был проведен анализ на порошковом дифрактометре Bruker D2 PHASER (условия съёмки аналогичные альбиту). Параметры уточнены в программе TOPAS 5 методом Ритвельда с использованием базы порошковых дифракционных данных ICSD.

В результате эксперимента и сравнения с литературными данными были получены следующие параметры элементарной ячейки для верделита:

	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Rp
Обр. 2-2	15,868(4)	7,1122(4)	1550,9(7)	7,45
PDF 01-086-2227	15,8871	7,1496	1562,79	0,024

**Колумбит** - минерал класса окислов и гидроокислов, ниобат железа и марганца (рис. 8). Имеет химическую формулу (Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Цвет кристаллов черный, блеск матовый или полуметаллический. Обладает отчетливой спайностью. Твердость 6 (Шуман, 1986).

В образце представлен тонкими пластинками черного цвета малых размеров (до 2-3 мм), установлен в зоне вместе с лепидолитом и поздней слюдой серебристого цвета.

Для определения параметров элементарной ячейки альбита был проведен анализ на порошковом дифрактометре Miniflex II (CoK $\alpha$  излучение, остальные параметры съемки аналогичны альбиту). Параметры уточнены в программе TOPAS 5 методом Ритвельда с использованием базы порошковых дифракционных данных ICSD.



*Рис. 8. Колумбит*

В результате эксперимента и сравнения с литературными данными были получены следующие параметры элементарной ячейки для колумбита:

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Rp
Обр. 2-3	14,549(2)	5,8653(7)	5,0322(9)	429,4(1)	2,13
PDF 01-072-0484	14,4236(19)	5,7609(7)	5,0839(7)	422,44	0,019



### Глава 3. Химический состав слюда

#### 3.1. Условия эксперимента

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Supra 55 VP (Karl Zeiss), оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа X-Max (Oxford Instruments). Диаметр первичного электронного пучка – 0,1 ÷ 0,5 мкм. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА. Локальность метода — 1÷3 мкм<sup>3</sup>, в зависимости от материала. Площадь кристалла 80 мм<sup>2</sup>. Разрешение 124 эВ. Предел обнаружения при экспозиции 200 с – 0,01 – 0,03 вес. %, в зависимости от элемента.

*Приготовление препарата.* Для проведения микрозондового анализа была приготовлена шайба размером 8x5 см<sup>2</sup> (рис. 9). Зерна минералов заливались эпоксидной смолой, затем поверхность шайбы полировалась. В данной шайбе изучаемые нами минералы представлены под номерами 9-14, их характеристика приведена в таблице 1.

Табл. 1. Характеристика зерен минералов, изученных методом микрозондового анализа

№№ зерен в шайбе	Месторождение	Образец	Минерал	Цвет	Примечания
9	(Petsch), Бразилия Большой образец	без №	турмалин	зеленый	
10		без №	колумбит	черный	
11		№1 слюда зональная	Му-Леп- альбит	желтый- серебристый- бурый	Плоскость образца перпендикулярна спайности
12		№3 слюда зональная	Му-Леп- альбит	желтый- серебристый- бурый	Плоскость образца параллельна спайности
13	(Petsch), Бразилия маленький образец	без №	турмалин	зеленый	
14		без №	слюда	серебристо- бурый	



Рис. 9. Фото шайбы для микрозондового анализа

### 3.2. Результаты химического анализа

*Химический состав слюд.* В зерне под № 11 зональной слюды мусковит-лепидолит, вырезанном по плоскости перпендикулярно спайности слюды, анализы проводились по профилю, указанному стрелкой на рис. 9 с шагом от 5 мм в центральной части кристалла мусковита до 0.03-0.10 мм в краевой части. Это позволило получить очень детальные сведения о вариациях химического состава слюды в исследуемом зональном кристалле мусковит-лепидолит (табл. 2). В табл. 2 Mg, Ca, Ti, V, Cr, Co - удалены (концентрация ниже реальной чувствительности микрозонда). Содержание  $Li_{расч.}$  находилось по корреляционному графику  $Al_2O_3 - F_2O$ , построенному по данным валового химического состава алюмолитиевых слюд, подробная методика приведена в работе (Пунин и др., 1989).

На рис. 10 видно, что содержание лития начинает возрастать после 40 мм, что соответствует границе мусковит – лепидолит. Скачки в содержании в интервале от 40 до 46 мм по профилю могут быть обусловлены тем, что в образце присутствует смесь мусковита и лепидолита с различным содержанием лития.

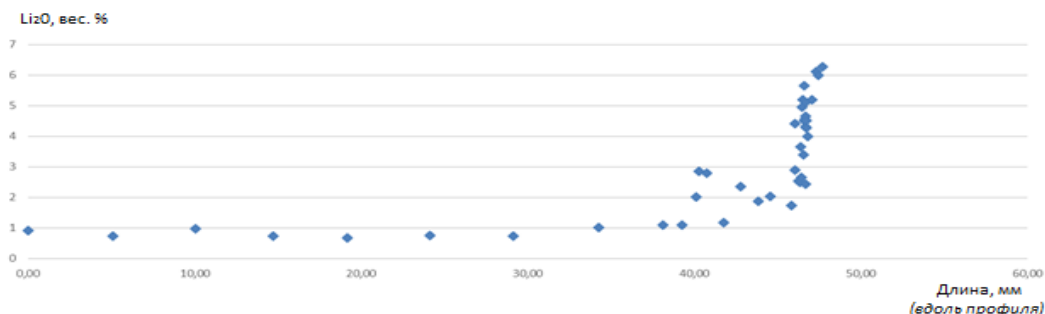


Рис. 10. Распределение содержания  $Li_2O$  по точкам профиля

Изученные слюды дают практически непрерывный ряд составов от мусковита до почти предельного лепидолита, относящегося к ряду полилитионит – трилитионит. Особенно четко

Таблица 2. МКЗ анализы зонального Му-Леп кристалла БРАЗИЛИЯ-1 (Petsch). (вес. %% элементов)

№№ п/п	№№ анализ а	Шаг вдоль профиля, мм	О	F	Na	Al	Si	K	Mn	Fe	Zn	Rb	Cs	Li расч.	СУММА
1	11-1	<b>0,00</b>	44,67	1,34	0,61	19,80	22,05	7,28	0,01	0,58	0,02	0,00	0,04	0,42	<b>96,82</b>
2	11-2	<b>5,07</b>	44,71	1,10	0,52	19,82	22,00	7,50	0,01	0,71	0,10	0,00	0,03	0,34	<b>96,84</b>
3	11-3	<b>10,04</b>	44,53	1,41	0,59	19,62	21,92	7,44	0,02	0,70	0,06	0,00	0,00	0,45	<b>96,75</b>
4	11-4	<b>14,71</b>	44,13	1,11	0,52	19,45	21,57	8,14	0,05	0,92	0,10	0,00	0,00	0,34	<b>96,34</b>
5	11-5	<b>19,18</b>	44,12	1,04	0,52	19,36	21,51	8,34	0,03	1,15	0,12	0,00	0,00	0,32	<b>96,52</b>
6	11-6	<b>24,12</b>	44,15	1,14	0,47	19,25	21,56	8,44	0,03	1,15	0,15	0,00	0,05	0,35	<b>96,75</b>
7	11-7	<b>29,11</b>	44,15	1,11	0,39	19,10	21,68	8,39	0,05	1,23	0,19	0,00	0,01	0,34	<b>96,64</b>
8	11-8	<b>34,25</b>	43,89	1,46	0,41	18,81	21,60	8,30	0,07	1,48	0,16	0,00	0,00	0,47	<b>96,67</b>
9	11-14	<b>38,10</b>	43,99	1,57	0,17	18,24	22,24	9,09	0,09	1,12	0,07	0,00	0,02	0,51	<b>97,11</b>
10	11-9	<b>39,27</b>	43,97	1,58	0,17	18,70	22,00	9,08	0,06	0,83	0,02	0,00	0,02	0,51	<b>96,94</b>
11	11-16	<b>40,10</b>	43,33	2,76	0,15	17,36	22,32	8,77	0,09	1,32	0,02	0,05	0,03	0,93	<b>97,13</b>
12	11-15	<b>40,27</b>	42,51	3,85	0,09	15,71	22,44	8,73	0,18	2,45	0,04	0,00	0,08	1,33	<b>97,42</b>
13	11-17	<b>40,73</b>	42,76	3,78	0,09	16,68	22,32	8,67	0,09	1,47	0,06	0,03	0,04	1,30	<b>97,30</b>

14	11-18	<b>41,75</b>	43,96	1,68	0,18	17,86	22,74	8,54	0,08	0,83	0,00	0,00	0,02	0,55	<b>96,45</b>
15	11-19	<b>42,78</b>	42,95	3,22	0,30	16,26	22,76	8,56	0,16	1,45	0,02	0,18	0,08	1,10	<b>97,05</b>
16	11-10	<b>43,84</b>	43,27	2,59	0,41	17,30	22,35	8,86	0,10	0,97	0,01	0,00	0,05	0,87	<b>96,78</b>
17	11-11	<b>44,56</b>	43,36	2,78	0,20	17,27	22,59	8,53	0,11	0,97	0,04	0,00	0,00	0,94	<b>96,79</b>
18	11-20	<b>45,83</b>	43,70	2,40	0,14	17,42	22,89	8,27	0,06	0,82	0,04	0,00	0,05	0,80	<b>96,60</b>
19	11-26	<b>46,04</b>	42,00	5,87	0,17	14,38	23,52	7,87	0,13	1,48	0,03	0,29	0,01	2,05	<b>97,80</b>
20	11-35	<b>46,06</b>	42,93	3,90	0,15	16,17	23,12	8,20	0,11	1,01	0,02	0,07	0,02	1,35	<b>97,04</b>
21	11-27	<b>46,26</b>	42,85	3,45	0,38	16,39	22,72	8,50	0,09	1,08	0,07	0,07	0,06	1,18	<b>96,83</b>
22	11-37	<b>46,32</b>	42,91	3,39	0,18	16,31	22,88	8,56	0,13	1,04	0,00	0,13	0,08	1,16	<b>96,76</b>
23	11-38	<b>46,38</b>	42,34	4,89	0,19	15,43	23,09	8,28	0,15	1,09	0,02	0,01	0,06	1,70	<b>97,25</b>
24	11-39	<b>46,43</b>	42,57	3,59	0,81	15,66	22,82	8,70	0,15	1,10	0,05	0,00	0,05	1,23	<b>96,73</b>
25	11-33	<b>46,48</b>	41,28	6,57	0,34	13,10	23,57	8,00	0,24	2,05	0,01	0,23	0,08	2,30	<b>97,75</b>
26	11-28	<b>46,49</b>	41,36	6,88	0,19	13,58	23,57	7,78	0,18	1,55	0,04	0,22	0,04	2,41	<b>97,81</b>
27	11-40	<b>46,56</b>	42,10	4,56	0,31	15,12	22,85	8,49	0,18	1,64	0,04	0,00	0,06	1,58	<b>96,93</b>
28	11-42	<b>46,58</b>	41,22	6,00	0,96	12,96	23,48	8,25	0,20	1,83	0,02	0,25	0,12	2,10	<b>97,39</b>
29	11-41	<b>46,60</b>	40,98	7,47	0,16	12,98	23,77	7,89	0,17	1,44	0,05	0,00	0,34	2,63	<b>97,88</b>
30	11-36	<b>46,64</b>	40,97	6,06	0,33	12,98	23,14	8,61	0,26	2,36	0,03	0,37	0,07	2,12	<b>97,32</b>

31	11-21	<b>46,67</b>	42,84	3,32	0,19	17,04	22,39	8,17	0,11	0,89	0,01	0,18	0,01	1,13	<b>96,28</b>
32	11-34	<b>46,67</b>	41,10	5,74	0,46	13,23	23,14	8,48	0,22	2,14	0,04	0,47	0,08	2,01	<b>97,11</b>
33	11-32	<b>46,68</b>	40,85	6,17	0,47	12,96	23,14	8,43	0,28	2,19	0,05	0,44	0,06	2,16	<b>97,21</b>
34	11-31	<b>46,69</b>	40,52	6,77	1,18	12,84	22,82	7,91	0,28	2,12	0,03	0,48	0,05	2,38	<b>97,37</b>
35	11-30	<b>46,71</b>	40,57	5,69	2,45	12,89	22,48	8,02	0,24	1,99	0,04	0,53	0,07	1,99	<b>96,96</b>
36	11-29	<b>46,74</b>	39,97	5,99	0,91	13,08	22,19	7,93	0,24	2,09	0,05	0,43	0,08	2,10	<b>95,06</b>
37	11-22	<b>46,82</b>	40,06	5,34	1,83	12,80	22,27	7,96	0,25	2,07	0,08	0,24	0,05	1,86	<b>94,81</b>
38	11-23	<b>47,08</b>	39,35	6,89	0,30	12,13	22,64	7,63	0,28	2,14	0,01	0,68	0,15	2,42	<b>94,62</b>
39	11-24	<b>47,33</b>	38,57	8,08	0,16	11,37	22,75	7,16	0,23	1,97	0,04	0,38	0,76	2,85	<b>94,32</b>
40	11-25	<b>47,43</b>	38,44	7,92	0,19	11,31	22,69	7,29	0,28	1,92	0,04	0,00	0,82	2,79	<b>93,69</b>
41	11-12	<b>47,69</b>	38,26	8,28	0,32	10,21	23,51	7,74	0,19	1,45	0,01	0,00	0,24	2,92	<b>93,13</b>
43	12	самый конец зон. кристалла	39,27	7,80	0,35	13,09	22,62	6,52	0,11	0,63	0,02	0,39	0,05	2,74	<b>93,59</b>
44	14	единичная точка	42,82	3,20	0,24	16,17	22,86	9,21	0,15	0,74	0,05	0,14	0,04	1,09	<b>96,74</b>

это видно на рисунке 11, иллюстрирующем распределение изученных образцов слюд по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Хорошо видна закономерность, что возрастает процентное содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  относительно  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по ходу движения от мусковита к лепидолиту. Данная картина хорошо иллюстрирует гетеровалентный изоморфизм в ряду мусковит-лепидолит.

Данные рис. 11 не отражают, конечно, истинного процентного содержания слюд того или иного состава в месторождении. Цель этого рисунка – продемонстрировать присутствие слюд любого состава в ряду мусковит – полилитионит, хотя частота встречаемости некоторых составов понижена. Тем не менее «провал» соответствует содержанию  $\text{Li}_2\text{O}$  порядка 3.3-4.0 мас.%, что по литературным данным (Лапидес и др., 1977) как раз соответствует области разрыва смесимости ди- и триоктаэрических слюд в ряду мусковит – полилитионит.

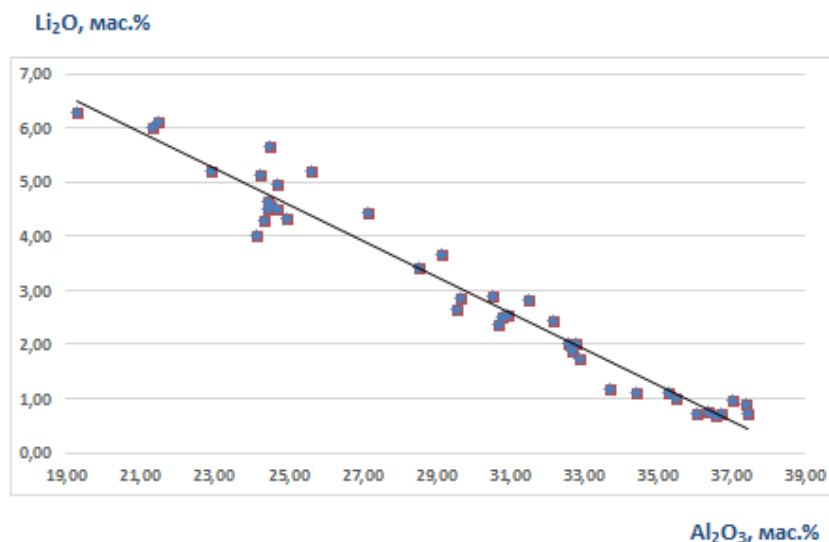


Рис. 11. Распределение по точкам профиля содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$

Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  нарастает, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  падает от ранних генераций слюд к поздним, что соответствует общему ходу эволюции геохимического процесса (Гордиенко и др, 1991).

По результатам микроспектрального анализа были рассчитаны кристаллохимические формулы слюд (по зарядам катионов):

Литийсодержащий мусковит  $2\text{M}_1$

1.  $(\text{K}_{0,73}\text{Na}_{0,10})_{0,83}(\text{Al}_{1,92}\text{Li}_{0,24}\text{Fe}_{0,04})_{2,20}[(\text{Si}_{3,06}\text{Al}_{0,94})\text{O}_{10}](\text{F}_{0,27}\text{OH}_{1,73})$
2.  $(\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,09})_{0,84}(\text{Al}_{1,93}\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,05})_{2,18}[(\text{Si}_{3,06}\text{Al}_{0,94})\text{O}_{10}](\text{F}_{0,23}\text{OH}_{1,77})$
3.  $(\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,10})_{0,85}(\text{Al}_{1,91}\text{Li}_{0,25}\text{Fe}_{0,05})_{2,21}[(\text{Si}_{3,06}\text{Al}_{0,94})\text{O}_{10}](\text{F}_{0,29}\text{OH}_{1,71})$
4.  $(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,09})_{0,91}(\text{Al}_{1,90}\text{Li}_{0,20}\text{Fe}_{0,06})_{2,17}[(\text{Si}_{3,04}\text{Al}_{0,96})\text{O}_{10}](\text{F}_{0,23}\text{OH}_{1,77})$

5.  $(K_{0,85}Na_{0,09})_{0,94}(Al_{1,89}Li_{0,18}Fe_{0,08}Zn_{0,01})_{2,16}[(Si_{3,04}Al_{0,96})O_{10}](F_{0,22}OH_{1,78})$
6.  $(K_{0,86}Na_{0,08})_{0,94}(Al_{1,88}Li_{0,20}Fe_{0,08}Zn_{0,01})_{2,17}[(Si_{3,05}Al_{0,95})O_{10}](F_{0,24}OH_{1,76})$
7.  $(K_{0,85}Na_{0,07})_{0,92}(Al_{1,87}Li_{0,20}Fe_{0,09}Zn_{0,01})_{2,17}[(Si_{3,06}Al_{0,94})O_{10}](F_{0,23}OH_{1,77})$
8.  $(K_{0,85}Na_{0,09})_{0,94}(Al_{1,89}Li_{0,18}Fe_{0,08}Zn_{0,01})_{2,16}[(Si_{3,04}Al_{0,96})O_{10}](F_{0,22}OH_{1,78})$
9.  $(K_{0,92}Na_{0,03})_{0,95}(Al_{1,81}Li_{0,29}Fe_{0,08})_{2,19}[(Si_{3,14}Al_{0,86})O_{10}](F_{0,33}OH_{1,67})$
10.  $(K_{0,92}Na_{0,03})_{0,95}(Al_{1,84}Li_{0,29}Fe_{0,06})_{2,19}[(Si_{3,10}Al_{0,90})O_{10}](F_{0,33}OH_{1,67})$
11.  $(K_{0,89}Na_{0,03})_{0,92}(Al_{1,72}Li_{0,54}Fe_{0,03}Mn_{0,01})_{2,36}[(Si_{3,16}Al_{0,84})O_{10}](F_{0,58}OH_{1,42})$
12.  $(K_{0,90}Na_{0,02})_{0,92}(Al_{1,57}Li_{0,77}Fe_{0,18}Mn_{0,01})_{2,52}[(Si_{3,22}Al_{0,78})O_{10}](F_{0,82}OH_{1,18})$
13.  $(K_{0,89}Na_{0,02})_{0,91}(Al_{1,65}Li_{0,75}Fe_{0,11}Mn_{0,01})_{2,51}[(Si_{3,18}Al_{0,82})O_{10}](F_{0,80}OH_{1,20})$
14.  $(K_{0,86}Na_{0,03})_{0,90}(Al_{1,82}Li_{0,31}Fe_{0,06}Mn_{0,01})_{2,20}[(Si_{3,20}Al_{0,80})O_{10}](F_{0,35}OH_{1,65})$
15.  $(K_{0,88}Na_{0,05}Rb_{0,01})_{0,94}(Al_{1,65}Li_{0,63}Fe_{0,10}Mn_{0,01})_{2,39}[(Si_{3,24}Al_{0,76})O_{10}](F_{0,68}OH_{1,32})$
16.  $(K_{0,90}Na_{0,07})_{0,97}(Al_{1,73}Li_{0,50}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{2,31}[(Si_{3,17}Al_{0,83})O_{10}](F_{0,54}OH_{1,46})$
17.  $(K_{0,87}Na_{0,03})_{0,90}(Al_{1,74}Li_{0,54}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{2,36}[(Si_{3,19}Al_{0,81})O_{10}](F_{0,58}OH_{1,42})$
18.  $(K_{0,87}Na_{0,02})_{0,89}(Al_{1,78}Li_{0,46}Fe_{0,06})_{2,30}[(Si_{3,22}Al_{0,78})O_{10}](F_{0,50}OH_{1,50})$

Переходная зона (My 2M<sub>1</sub>, Lep 1M и Lep 2M<sub>1</sub>)

19.  $(K_{0,80}Na_{0,03}Rb_{0,01})_{0,84}(Al_{1,47}Li_{1,18}Fe_{0,11}Mn_{0,01})_{2,77}[(Si_{3,34}Al_{0,66})O_{10}](F_{1,23}OH_{0,77})$
20.  $(K_{0,83}Na_{0,03})_{0,86}(Al_{1,65}Li_{0,77}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{2,50}[(Si_{3,27}Al_{0,73})O_{10}](F_{0,82}OH_{1,18})$
21.  $(K_{0,87}Na_{0,07})_{0,94}(Al_{1,66}Li_{0,68}Fe_{0,08}Mn_{0,01})_{2,43}[(Si_{3,23}Al_{0,77})O_{10}](F_{0,72}OH_{1,28})$
22.  $(K_{0,87}Na_{0,03}Rb_{0,01})_{0,91}(Al_{1,67}Li_{0,67}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{2,42}[(Si_{3,25}Al_{0,75})O_{10}](F_{0,71}OH_{1,29})$
23.  $(K_{0,84}Na_{0,03})_{0,87}(Al_{1,56}Li_{0,98}Fe_{0,08}Mn_{0,01})_{2,63}[(Si_{3,28}Al_{0,72})O_{10}](F_{1,03}OH_{0,97})$
24.  $(K_{0,89}Na_{0,14})_{1,03}(Al_{1,60}Li_{0,71}Fe_{0,08}Mn_{0,01})_{2,40}[(Si_{3,27}Al_{0,73})O_{10}](F_{0,76}OH_{1,24})$
25.  $(K_{0,83}Na_{0,06}Rb_{0,01})_{0,90}(Al_{1,35}Li_{1,34}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{2,86}[(Si_{3,39}Al_{0,61})O_{10}](F_{1,40}OH_{0,60})$
26.  $(K_{0,80}Na_{0,03}Rb_{0,01})_{0,84}(Al_{1,38}Li_{1,39}Fe_{0,11}Mn_{0,02})_{2,89}[(Si_{3,36}Al_{0,64})O_{10}](F_{1,45}OH_{0,55})$
27.  $(K_{0,87}Na_{0,05})_{0,92}(Al_{1,53}Li_{0,92}Fe_{0,12}Mn_{0,01})_{2,58}[(Si_{3,28}Al_{0,72})O_{10}](F_{0,97}OH_{1,03})$
28.  $(K_{0,86}Na_{0,17}Rb_{0,01})_{1,04}(Al_{1,35}Li_{1,23}Fe_{0,13}Mn_{0,02})_{2,73}[(Si_{3,39}Al_{0,61})O_{10}](F_{1,28}OH_{0,72})$
29.  $(K_{0,81}Na_{0,03}Cs_{0,01})_{0,85}(Al_{1,33}Li_{1,52}Fe_{0,10}Mn_{0,01})_{2,96}[(Si_{3,40}Al_{0,60})O_{10}](F_{1,58}OH_{0,42})$

30.  $(K_{0,90}Na_{0,06}Rb_{0,02})_{0,98}(Al_{1,34}Li_{1,25}Fe_{0,17}Mn_{0,02})_{2,78}[(Si_{3,37}Al_{0,63})O_{10}](F_{1,30}OH_{0,70})$
31.  $(K_{0,84}Na_{0,03}Rb_{0,01})_{0,88}(Al_{1,71}Li_{0,65}Fe_{0,06}Mn_{0,01})_{2,43}[(Si_{3,19}Al_{0,81})O_{10}](F_{0,70}OH_{1,30})$
32.  $(K_{0,89}Na_{0,08}Rb_{0,02})_{0,99}(Al_{1,37}Li_{1,17}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,73}[(Si_{3,37}Al_{0,63})O_{10}](F_{1,23}OH_{0,77})$
33.  $(K_{0,88}Na_{0,08}Rb_{0,02})_{0,98}(Al_{1,33}Li_{1,27}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,78}[(Si_{3,37}Al_{0,63})O_{10}](F_{1,33}OH_{0,67})$
34.  $(K_{0,83}Na_{0,21}Rb_{0,02})_{1,06}(Al_{1,28}Li_{1,40}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,86}[(Si_{3,33}Al_{0,67})O_{10}](F_{1,46}OH_{0,54})$
35.  $(K_{0,85}Na_{0,04}Rb_{0,03})_{0,92}(Al_{1,28}Li_{1,18}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{2,63}[(Si_{3,31}Al_{0,69})O_{10}](F_{1,24}OH_{0,76})$
36.  $(K_{0,83}Na_{0,17}Rb_{0,02})_{1,04}(Al_{1,34}Li_{1,27}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,79}[(Si_{3,31}Al_{0,69})O_{10}](F_{1,32}OH_{0,68})$
37.  $(K_{0,86}Na_{0,03}Rb_{0,01})_{0,90}(Al_{1,33}Li_{1,13}Fe_{0,16}Mn_{0,02}Zn_{0,01})_{2,65}[(Si_{3,33}Al_{0,67})O_{10}](F_{1,18}OH_{0,82})$

Внешняя зона слюдяного образца под названием «шубка» (лепидолит 2М<sub>1</sub> и 3Т)

38.  $(K_{0,82}Na_{0,05}Rb_{0,03})_{0,90}(Al_{1,29}Li_{1,47}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,94}[(Si_{3,39}Al_{0,61})O_{10}](F_{1,53}OH_{0,47})$
39.  $(K_{0,78}Na_{0,03}Rb_{0,02}Cs_{0,02})_{0,85}(Al_{1,22}Li_{1,74}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{3,13}[(Si_{3,43}Al_{0,57})O_{10}](F_{1,80}OH_{0,20})$
40.  $(K_{0,79}Na_{0,04}Cs_{0,03})_{0,86}(Al_{1,22}Li_{1,71}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{3,10}[(Si_{3,44}Al_{0,56})O_{10}](F_{1,77}OH_{0,23})$
41.  $(K_{0,84}Na_{0,06}Cs_{0,01})_{0,91}(Al_{1,17}Li_{1,79}Fe_{0,11}Mn_{0,01})_{3,08}[(Si_{3,56}Al_{0,44})O_{10}](F_{1,85}OH_{0,15})$

Далее по методике, представленной в работе Гордиенко с соавторами (Гордиенко и др, 1991), на треугольную диаграмму с миналами Му – Тлт – Плт – Лму были нанесены фигуративные точки составов. Точки наносились на пересечение изолиний  $Li/Al^{VI}$  – отношения и  $Al_{IV}/Al_{VI}$  – отношения. Так же в составе исследованных слюд присутствует в небольшом количестве железо, которое может изоморфно входить в алюмолитиевые слюды по схеме протолиитонита (минал с предельной кристаллохимической формулой  $K(Li_{0,5}Fe^{2+}_{2,0}Al_{0,5})(Si_3AlO_{10})(F,OH)_2$ ). Его содержание в изученных слюдах изменяется в пределах 3-7% минала протолиитонита.



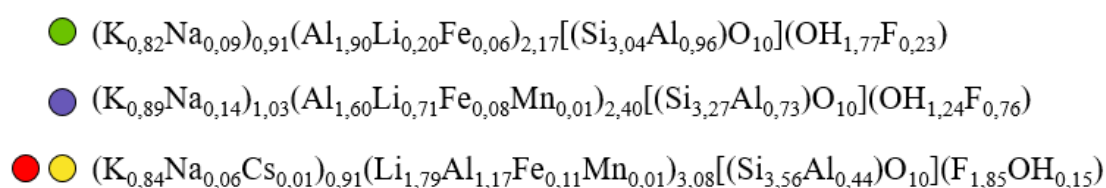
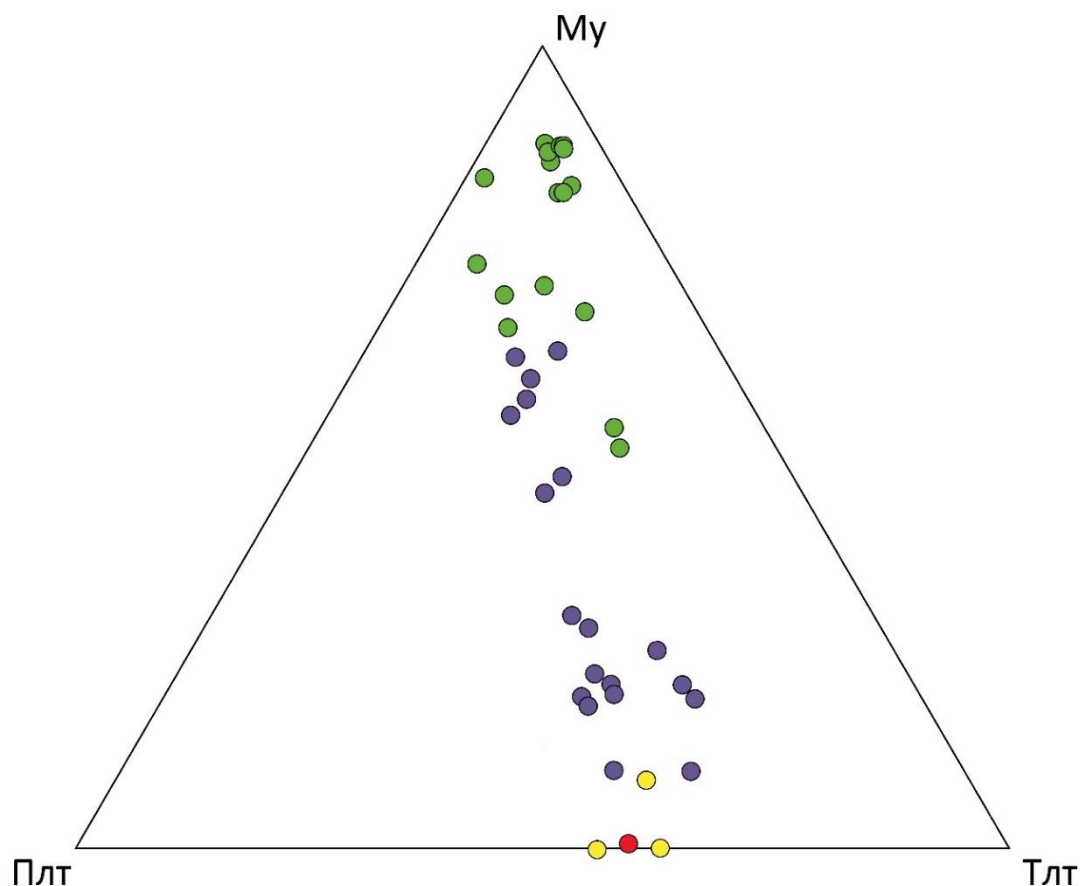


Рис. 12. Диаграмма химического состава исследованных слюд.

По положению фигуративных точек мы видим, что изменение состава происходит от литийсодержащего мусковита в сторону увеличения трилитионитового  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$  и протолитионитового  $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$  миналов. При этом самая поздняя слюда из краевой зоны («шубки») по составу относится к изоморфному ряду полилионит – трилитионит с содержанием 56-63% полилитионитового минала.

## Глава 4. Политипизм алюмолитиевых слюд

Определение политипных модификаций проводилось методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на выборке из 9 образцов, характеризующих слюды различного морфологического облика и разного состава. Шесть образцов (обр. с 1-1 по 1-5 и 1-9) - плоскопараллельные пластинчатые мусковиты с невысоким содержанием лития. Три образца (обр. с 1-6 по 1-8) представляют собой сферически изогнутые индивиды (сферолиты, получившие название «барботов глаз») с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  до 6.3%.

### 4.1. Методика рентгенографического исследования

*Пробоподготовка образцов.* Предварительно из зонального кристалла слюды перпендикулярно плоскости спайности мусковита был выпилен образец для проведения исследования химического состава и политипной модификации слюд (рис. 13). В дальнейшем изучение как химического состава, так и политипной модификации проводилось по профилю: от центральной части кристалла мусковита к его границе со слюдой из зоны «расщепления» (образцы 1-1 – 1-5) → слюда из зоны «расщепления» (образцы 1-6 – 1-8) → слюда из краевой зоны (обр. 9). Образцы 1-1 и 1-2 представлены мусковитом серого цвета, образцы 1-3, 1-4 и 1-5 – мусковит из зон бурого цвета. Образец 1-6 – слюда серого цвета у границы зоны расщепления, 1-7 – слюда лилового цвета из зоны в начале расщепления, 1-8 – слюда лилового цвета из средней части зоны расщепления, образец 1-9 – мелкозернистая слюда серого цвета из краевой части образца.

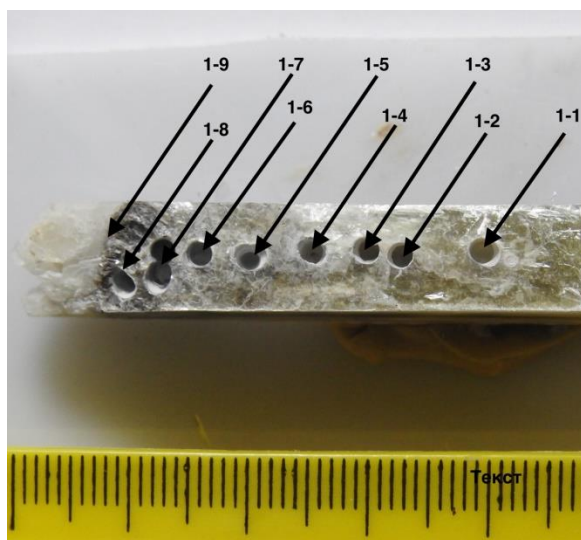


Рис. 13. Фото образца для исследования политипии слюд

Для проведения рентгенофазового анализа необходимо измельчить вещество до размера в 100 мкм. Измельчение проводилось путем высверливания с помощью алмазного бора (рис. 13). Затем порошок просеивался через сито, выделяющее фракцию  $\leq 0,1$  мм. Образцы для

съемки на порошковом дифрактометре готовили путем осаждения порошка из спирта на стеклянную подложку.

*Условия эксперимента.* Дифракционные данные были получены с использованием порошкового дифрактометра Miniflex II (CuK $\alpha$  излучение, величина подаваемого тока 15мА, напряжение 35 кВ, вертикальная щель – 1.25 мм, вторая щель – 0.8 мм, третья щель открыта). При регистрации дифракционной картины использовался шаг 0.2° (2 $\theta$ °), скорость движения счетчика 2°, интервал съемки 5-00 (2 $\theta$ °).

*Обработка рентгенодифракционных данных.* В результате проведенного эксперимента мы получили график зависимости относительной интенсивности отраженных лучей от угла отражения 2 $\theta$  – дифрактограмму. Для обработки рентгенограмм, полученных при автоматической съемке, применяли программный комплекс PDXL 2. Определялись основные характеристики дифракционных пиков: положение и полуширину пиков, их абсолютные интенсивности (количество импульсов), относительные интенсивности (в 100 бальной шкале). Положение пиков определяли по максимумам, полагая, что они соответствуют длине волны K $\alpha_1$  = 1.54056 Å.

Для определения политипной модификации исследуемых слюдов использовалась база порошковых дифракционных данных PDF-2 (ICDD).

#### ***4.2. Определение политипной модификации***

По литературным данным для алюмолигневых слюд установлены следующие политипные модификации: 1М, 2М<sub>1</sub>, 2М<sub>2</sub> и 3Т. При определении политипных модификаций слюд методом порошковой дифрактометрии имеется ряд ограничений. Так, в триоктаэдрических слюдах политип 3Т на рентгенограммах порошка не отличается от политипа 1М. Уточнение политипной модификации в этом случае возможно проводить только по монокристалльным данным. Отмечены и более сложные политипы, например, 2М<sub>2</sub>, его диагностика возможна только по результатам монокристалльных исследований. Следует отметить, что для политипов 3Т и 2М<sub>2</sub> установлена высокая степень упорядоченности в заселении как октаэдрических, так и тетраэдрических позиций, и поэтому они крайне редко встречаются в природе (Рождественская и др., 1979).

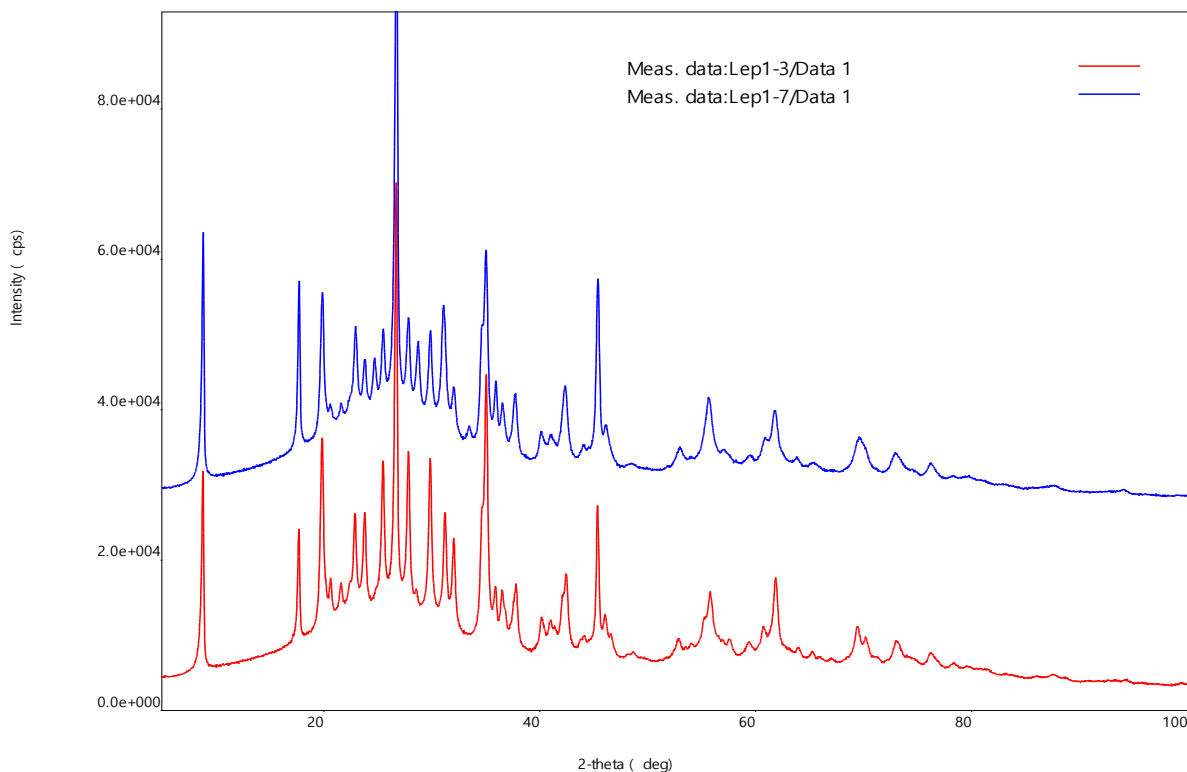
Особо сложно идентифицировать политипы в случае, если образец представлен смесью двух или более политипов. Большинство рефлексов на дифрактограммах смесей политипов являются наложенными. Идентификация того или иного политипа в смеси осложняется еще и тем, что смешаны политипы, как правило в неравных количествах. Количественное соотношение политипов влияет на соотношение интенсивностей рефлексов на

дифрактограммах. Базальные отражения в смесях политипов часто несколько уширены и ассиметричны.

Таким образом, определение политипных модификаций алюмолигитиевых слюд представляет собой не простую задачу.

Политипы алюмолигитиевых слюд определялись путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей с базой порошковых дифракционных данных PDF-2 (ICDD) и теоретические дифракционные картины, рассчитанные на основании структурных данных (Backhaus, 1983; Sartory, 1977; Sartory et al, 1973).

Типичные дифрактограммы исследованных слюд представлены на рис. 14. Установлено, что дифрактограммы всех исследованных мусковитов (обр. с 1-1 по 1-5 и обр. 1-9) очень сходны (на рис. 14 красным цветом выделена дифрактограмма обр. 1-3). Аналогично сходны между собой и дифрактограммы образцов слюд из зоны расщепления (обр. с 1-6 по 1-8, выделены синим цветом), но они отличаются от мусковитов большим количеством пиков.



*Рис. 14. Типичные дифрактограммы исследованных образцов мусковита (красный цвет) и лепидолитов из зоны расщепления (синий цвет).*

Политипный состав слюд определялся по дифракционным максимумам, расположенных в области  $d/n=4.4-2.5$  Å. Для политипных модификаций 1M, 2M<sub>1</sub> ( $a \sim 5.2$ ,  $b=9.0$  Å) в данной диагностической области характерны серии отражений типа  $\pm 11l$ ,  $\pm 02l$ , а для политипной

модификации  $2M_2$  ( $a \sim 9.0$ ,  $b \sim 5.2$  Å) –  $\pm 111$  и  $\pm 201$  (Гордиенко и др., 1991; Пунин и др., 1989). Диагностическая область дифрактограммы приведена на рисунке (рис.14).

Политипный состав исследованных слюд оказался не очень разнообразным (рис.15). Из 9 изученных образцов 6 представлены «чистым» политипом  $2M_1$ . Для слюд политипной модификации  $2M_1$  характерными рефлексами являются 112, 023, -114, 114, 025, -116 (рис. 15). Остальные слюды представляют собой смесь политипов  $2M_1 + 1M$ . На дифрактограммах этих слюд помимо указанных выше рефлексов появляются характерные для политипа  $1M$  рефлексы -112, 112, 023 (рис.15).

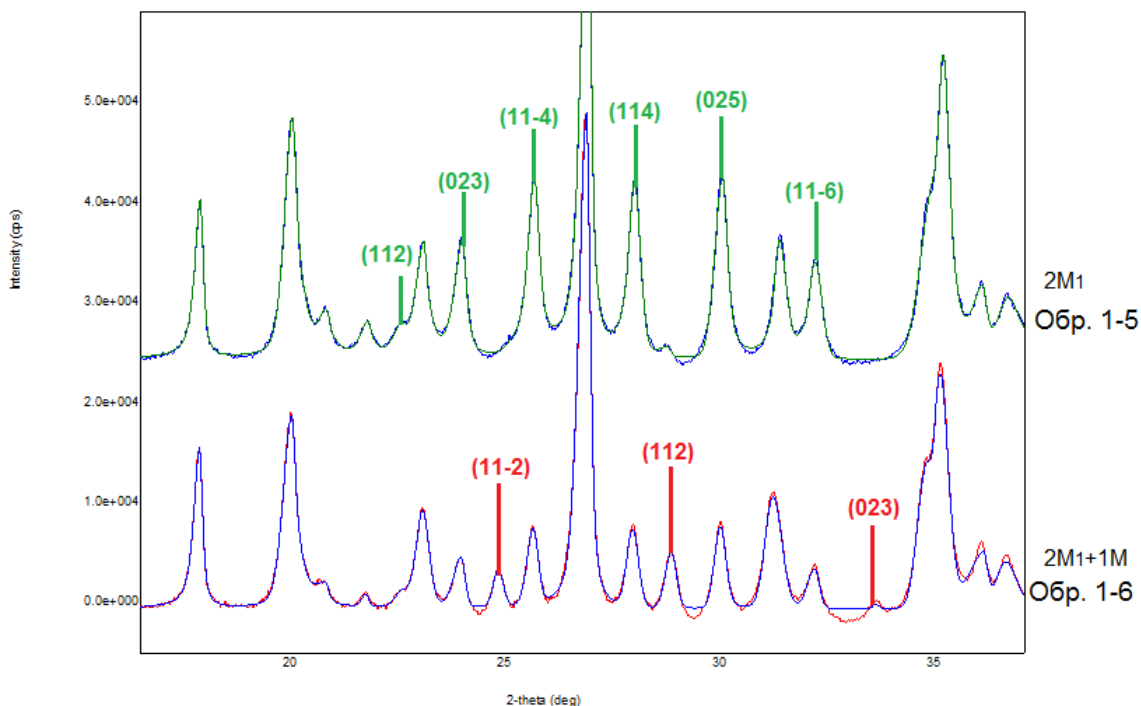


Рис. 15. Дифрактограммы слюд политипной модификации  $2M_1$  (обр. 1-5) и  $2M_1 + 1M$  (обр. 1-6). Выделены пики, соответствующие политипным модификациям:  $2M_1$  – зеленые,  $1M$  – красные

#### 4.3. Политипия и химико-морфологические особенности слюд

Практически все слюды  $2M_1$  характеризуются низким содержанием  $Li_2O$  (0.7-2.7%), кроме образца №1-9 ( $Li_2O \sim 6.0\%$ ). Слюды из зоны расщепления, представленные смесью политипов  $2M_1 + 1M$ , характеризуются повышенным содержанием  $Li_2O$  (4.3-6.1%). Приведенные данные, несомненно, свидетельствуют о существовании взаимосвязи политипизма и химического состава алюмолитиевых слюд, на что обращали внимание многие исследователи (Гордиенко и др., 1991; Лапидес и др., 1977; Пунин и др., 1997; Сидоренко и др., 1977; Соколов и др., 1991). Вместе с тем, имеющийся в нашем распоряжении материал позволяет связать политипизм слюд и с их морфологией, т.е. в конечном итоге с условиями кристаллизации. По морфологическим признакам, как уже отмечалось ранее, все

исследованные образцы можно подразделить на два типа: плоскопараллельные пластинчатые индивиды и сферически изогнутые индивиды (сферолиты, получившие название «барботов глаз»). Установлено, что все изученные сферолитовые слюды представляют собой смеси политипов  $2M_1 + 1M$ , а пластинчатые индивиды представлены одной политипной модификацией  $2M_1$  (табл. 3).

*Таблица 3. Политипный состав и морфологические особенности исследованных слюд*

№ образца	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
Политип	$2M_1$					$2M_1 + 1M$			$2M_1$
Морфотип	пластинчатые					сферически изогнутые («барботов глаз»)			пластинчатые

Поскольку сферолитовые индивиды по сравнению с плоскопараллельными характеризуются повышенными скоростями роста, из приведенных данных можно заключить, что смешаннослойные алюмолитиевые слюды образуются в условиях относительно быстрой кристаллизации при больших пересыщениях. В такой ситуации правильный отбор ориентировки плоских сеток, необходимой для образования одной равновесной модификации, затруднен. В случае же медленного роста при относительно слабых пересыщениях, чему соответствует кристаллизация крупных пластинчатых нерасщепленных индивидов, возникает возможность образования структурно-упорядоченных слюд, политипная модификация которых соответствует определенному компонентному составу – в нашем случае политипной модификации  $2M_1$ .

#### **4.4. Определение параметров элементарной ячейки**

*Условия эксперимента.* Дифракционные данные были получены с использованием порошкового дифрактометра Bruker D2 PHASER (CuK $\alpha$  излучение, величина подаваемого тока 10 мА, напряжение 30 кВ, вертикальная щель – 1.25 мм, вторая щель – 0.8 мм, третья щель открыта). При регистрации дифракционной картины использовался шаг  $0.02^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), скорость движения счетчика  $2^\circ$ , интервал съемки  $5-70^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ).

*Обработка рентгendifракционных данных.* Для обработки рентгенограмм, полученных при автоматической съемке, применяли программный комплекс TOPAS 5. Уточнение параметров элементарной ячейки проводилось методом Ритвельда. Экспериментальные данные сравнивались с файлами базы дифракционных данных ICSD, вводились поправки на превышение образца, спайность и размер кристаллов (рис. 16).



Рис. 16. Рентгенограмма образца 1-7

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки слуд из различных зон образца

Образец	Фазовый состав	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>	Rp
Lep1-1	My 2M <sub>1</sub> 100%	5,1823(12)	8,994(2)	10,089(4)	95,730(7)	931,6(4)	6,13
Lep1-3	My 2M <sub>1</sub> 100%	5,183(1)	8,992(2)	20,080(3)	95,718(8)	931,2(3)	7,16
Lep1-5	My 2M <sub>1</sub> 100%	5,187(2)	9,004(2)	20,084(4)	95,715(6)	933,4(3)	3,93
Lep1-6	Lep 2M <sub>1</sub> 80,5%	5,185(2)	9,017(3)	20,113(5)	95,795(11)	935,6(4)	3,39
	Lep 1M 19,5%	5,217(1)	8,973(2)	10,148(2)	99,939(12)	467,9(2)	
Lep1-7	Lep 2M <sub>1</sub> 79,9%	5,1964(8)	9,021(1)	20,101(2)	95,691(9)	937,6(2)	4,07
	Lep 1M 20,1%	5,208(3)	9,006(7)	10,147(3)	99,64(3)	469,2(4)	
Lep1-9a	Lep 2M <sub>1</sub> 79,9%	5,1985(7)	9,018(1)	20,023(1)	95,607(5)	934,2(2)	5,18
	Lep 1M 20,1%	5,204(1)	8,954(2)	10,1627(8)	100,82(1)	465,1(2)	
Lep1-9_bol	Lep 2M <sub>1</sub> 79,9%	5,2055(5)	9,0440(9)	20,040(1)	95,555(6)	939,0(1)	5,58
	Lep 1M 20,1%	5,208(1)	8,951(3)	10,1585(6)	100,01(1)	466,4(2)	
Lep_small	Lep 2M <sub>1</sub> 100%	5,200(2)	9,009(4)	19,967(9)	95,535(11)	931,1(7)	6,65

Слюда из начальной зоны изучаемого образца (обр. 1-1 – обр. 1-5) представлена мусковитом политипной модификации  $2M_1$ . Определенные параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным  $a = 5,1800(40) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9930(60) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,068(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,69(6)^\circ$ ,  $V = 930,24 \text{ \AA}^3$  (PDF, 01-086-1384).

Далее с увеличением количества Li в составе слюд происходит увеличение параметров элементарной ячейки, образцы 1-6 и 1-7 представлены смесью слюды политипной модификации  $2M_1$  и лепидолита 1M в соотношении 4:1. При этом параметры элементарной ячейки являются промежуточными между литературными данными для мусковита  $2M_1$  и лепидолита  $2M_1$ . В образце 1-9\_bol наблюдается максимальное содержание Li, которое соответствует максимальным значениям параметров элементарной ячейки для лепидолита 1M ( $a = 5,2090(20) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,0110(50) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,1490(50) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,77(4)^\circ$ ,  $V = 467,99 \text{ \AA}^3$ ) (PDF, 01-086-0911) и лепидолита  $2M_1$  ( $a = 5,1800(40) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9930(60) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,068(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,69(6)^\circ$ ,  $V = 930,24 \text{ \AA}^3$ ) (PDF, 01-083-1528).

Так же в программе TOPAS 5 было определено относительное содержание различных политипов. Во всех образцах, представленных смесью политипов  $2M_1 + 1M$ , наблюдается содержание политипа  $2M$  – 80% и политипа  $1M$  – 20%.



## Глава 5. Высокотемпературная кристаллохимия лепидолита $2M_1$

Терморентгенография - один из основных кристаллохимических методов исследования вещества. В настоящее время он является наиболее объективным и результативным методом качественного и количественного анализа веществ в процессе разнообразных термических твёрдофазовых превращений, процессов упорядочения – разупорядочения, окисления, восстановления, распада, потери летучих компонентов и т.п. Также этот метод позволяет изучать кристаллические вещества в контакте с жидкой фазой, т. е. изучать процессы плавления, кристаллизации, перекристаллизации. Это создаёт возможности для полного терморентгеновского изучения диаграмм состояния систем, включая их несплошные области, а также для исследования образования кристаллических веществ из жидкости, моделирования магматических и иных процессов, протекающих при участии жидкой фазы. Данный метод исследования также позволяет изучить температурное изменение параметров элементарной ячейки, симметрии, структуры изучаемого объекта, проследить динамику химических процессов, происходящих с ростом температуры, изучить фазовые и полиморфные переходы. Возможности метода расширяет определение по терморентгеновским данным термических деформаций веществ (Филатов, 1990).

В данной главе приведены результаты терморентгеновского исследования лепидолита  $2M_1$  с содержанием  $Li_2O$  – 5,90 масс.% (образец Lep\_small). Выбранный образец соответствует максимальным содержаниям лития в ряду изучаемых слюд и представлен только политипной модификацией  $2M_1$ . Так же проведено сравнение с литературными данными по терморентгенографии алюмолитиевых слюд.

### *5.1. Терморентгеновский эксперимент.*

Для проведения терморентгеновского эксперимента использовали дифрактометр Rigaku UltimaIV с термоприставкой, который предназначен для проведения терморентгеновских исследований от плоского образца методом «на отражение» в диапазоне температур от комнатной до 1200°C в среде воздуха, в широком интервале углов отражения, обеспечиваемых дифрактометром.

Преимуществом прибора Rigaku UltimaIV является то, что нагреватель располагается вокруг пластины, градиент пластины становится меньше, вследствие чего температура более стабильна и происходит более равномерный нагрев образца. Также преимуществом прибора Rigaku UltimaIV является площадной детектор (интенсивность считывается по площади, а не в точке). Все это позволило получить дифракционную картину достаточно высокого качества, достаточную для точного определения параметров элементарной ячейки и фазового состава исследуемых образцов слюд при нагревании.

Подготовка образца. Образец готовили на платиновой подложке осаждением из спиртовой суспензии.

*Условия эксперимента.* Дифрактограммы сняты в интервале углов  $2\Theta = 8 - 85^\circ$ . Съёмка проводилась на воздухе с шагом  $50^\circ$  в интервале температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ$  - от  $600^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$ . После нагрева проводилась съёмка при комнатной температуре для выяснения устойчивости соединений, образовавшихся при высоких температурах, в комнатных условиях.

Появление (разрушение) кристаллической фазы фиксировалось по наличию (отсутствию) ее дифракционных максимумов. Погрешность определения температуры появления (разрушения) кристаллической фазы оценивалась как сумма экспериментальной погрешности измерения температуры и половины температурного интервала, в пределах которого появляются (исчезают) дифракционные максимумы.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием программных комплексов TOPAS 4, TOPAS 5 и PDXL.

## 5.2. Фазовые превращения и термические деформации.

Лепидолит  $2M_1$  устойчив до температуры  $700 \pm 20^\circ\text{C}$  при которой начинает разрушаться с образованием  $\beta$ -сподумена ( $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ , высокотемпературная тетрагональная модификация) (рис. 17).

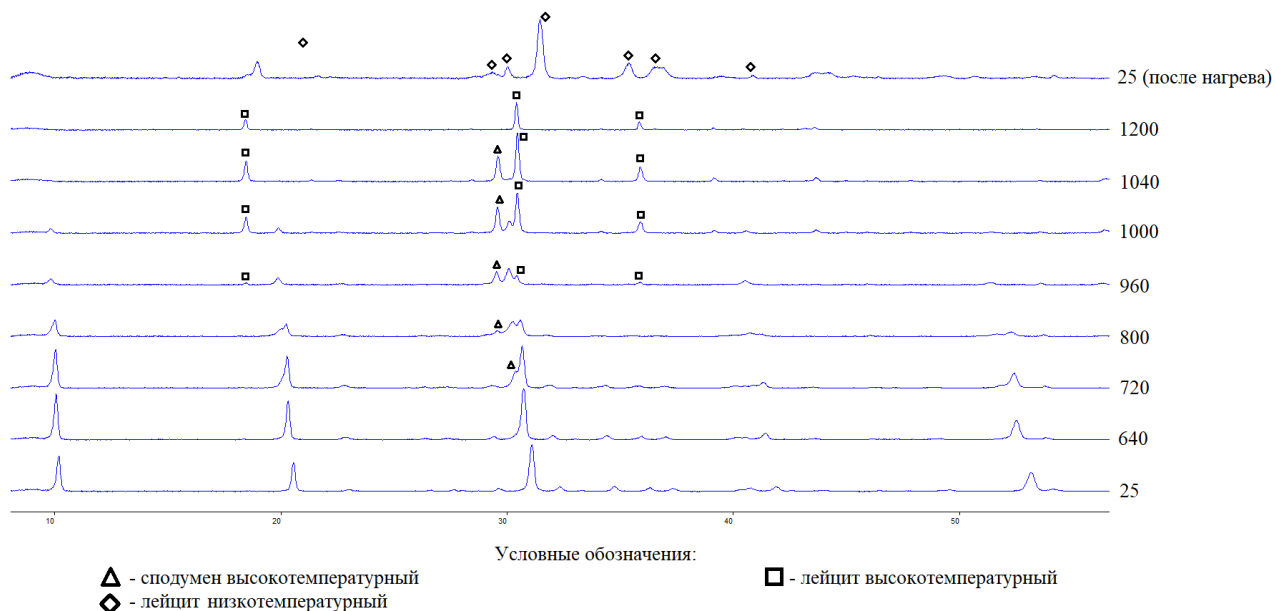


Рис. 17. Дифрактограммы лепидолита  $2M_1$  при различных температурах и продуктов его разрушения

С повышением температуры интенсивность рефлексов слюды уменьшается, постепенно исчезают рефлексы общего типа, а базальные рефлексы сохраняются до 1000°C. Разрушение завершается при температуре 1020±20°C. β-сподумен разрушается при температуре 1180±20°C. В интервале температур от 760 до 800°C на рентгенограммах имеется пик, который может быть связан с образованием промежуточной высокотемпературной тригональной фазы лейцита. На возможность образования такой фазы указывается в литературных данных при изучении лейцита методом ДСК (Минералы, 2003). При температуре 940±20°C помимо сподумена образуется β-лейцит (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, высокотемпературная кубическая модификация), который сохраняется до максимальной температуры исследования (1200°C), а при охлаждении до комнатной переходит в α-лейцит (низкотемпературная тетрагональная модификация).

Процесс разрушения лепидолита 2М<sub>1</sub> оказывается необратимым в связи с удалением фтора, воды и др.

Терморентгеновское исследование лепидолитов политипных модификаций 1М и 2М<sub>2</sub> с высоким содержанием лития ранее было проведено Е. Чуйко (Чуйко, 2012). Сравнение полученных нами данных с материалами автора показало, что лепидолиты разрушаются практически при одной температуре, которая составляет 675-700°C. При этом мусковит 2М<sub>1</sub> не содержащий лития имеет более высокую термическую устойчивость.

Полученные в результате расчетов значения параметров элементарной ячейки для различных температур приведены в таблице 5. Более наглядно это представлено на рис. 18, иллюстрирующем зависимость параметров элементарной ячейки исследованного лепидолита 2М<sub>1</sub> от температуры нагрева.

При нагревании в интервале температур 25-640°C параметры а, b, и с линейно увеличиваются, а угол β – уменьшается. Наблюдается перегиб в изменении параметра b элементарной ячейки и угла β при температуре ~450°C (рис. 18). После 450°C скорость изменения параметра b увеличивается, а угла β уменьшается. Параметры а, с и объем элементарной ячейки увеличиваются с постоянной скоростью.

Зависимость линейных и углового параметров, а также объема элементарной ячейки от температуры нагрева аппроксимированы полиномами первой степени:

в интервале температур 25-450°C –

$$a = 5.200 + 0.050 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$b = 9.019 + 0.090 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$c = 20.052 + 0.370 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$\beta = 95.57 - 0.08 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (°)}$$

$$V = 935,7 + 36,7 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å}^3\text{)}$$

в интервале температур 450-640°C –

$$a = 5.200 + 0.050 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$b = 8.945 + 0.230 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$c = 20.052 + 0.370 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å)}$$

$$\beta = 95.66 - 0.260 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (°)}$$

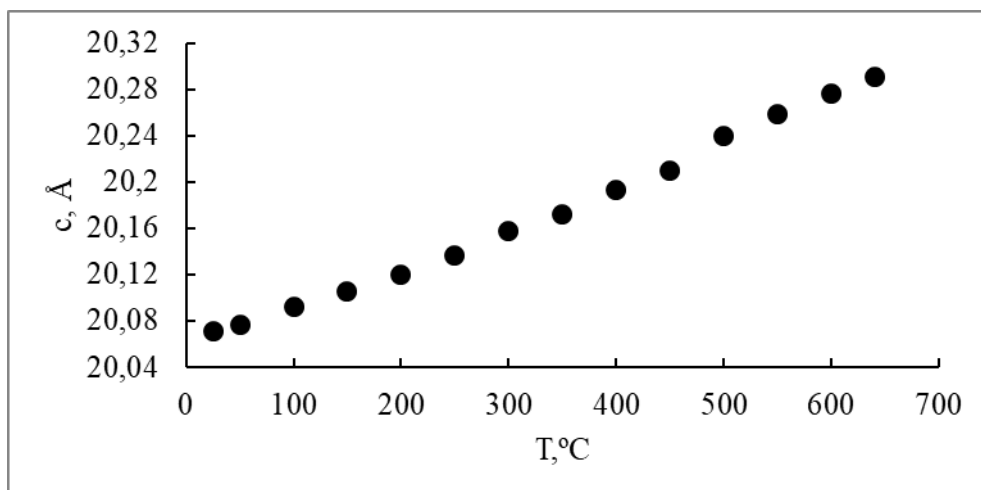
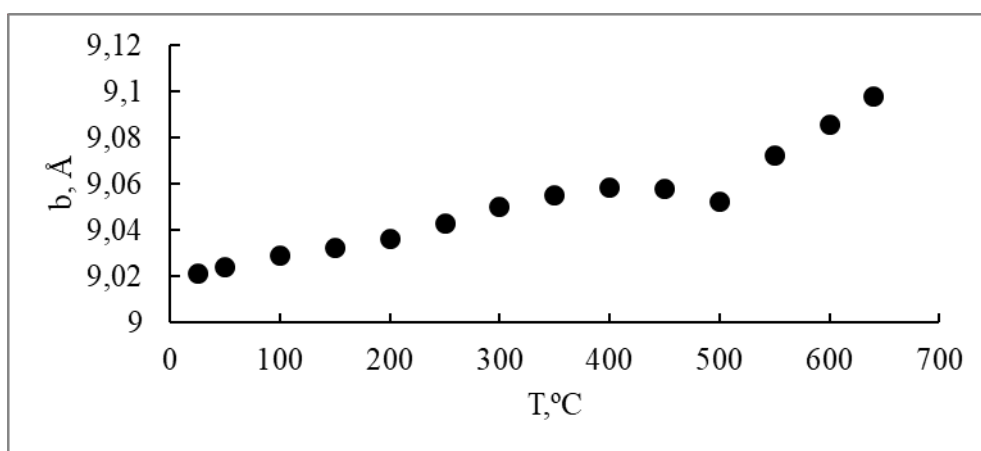
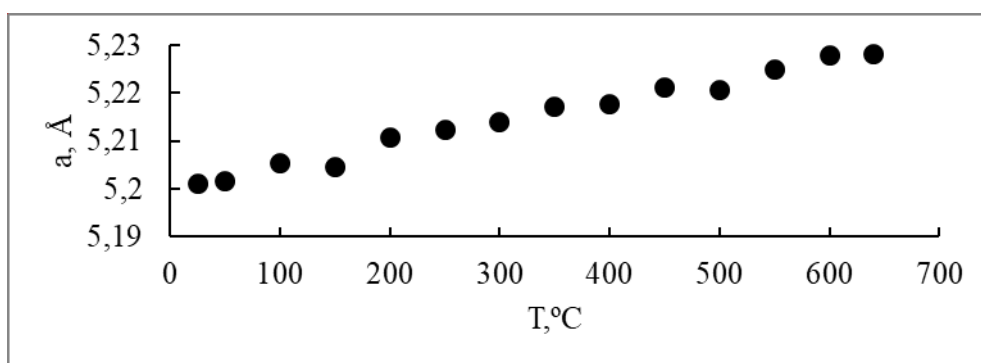
$$V = 935,7 + 36,7 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ (Å}^3\text{)}$$

Подобный перегиб в изменении параметров элементарной ячейки был установлен при нагревании мусковита  $2M_1$  и связан с изменением характера искажения структуры при температуре  $\sim 350^\circ\text{C}$  (Takeda, 1975). С привлечением монокристаллических структурных данных, полученных при  $24^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  авторы достоверно показали, что перегиб обусловлен изменением характера расширения октаэдрической сетки: до  $350^\circ\text{C}$  наряду с равномерным расширением Al-октаэдров уменьшается угол разворота оснований октаэдров от  $6.4^\circ$  до  $2.7^\circ$ , что приводит к дополнительной деформации октаэдрической сетки – сжатию вдоль оси Y и соответствующему растяжению вдоль оси X. Вероятно, такой характер теплового расширения характерен для всех слюд полипитной модификации  $2M_1$  (как диоктаэдрических, так и триоктаэдрических) с одним крупным транс-октаэдром и двумя цис-октаэдрами меньшего размера.

*Таблица 5. Значения параметров и объема элементарной ячейки лепидолита  $2M_1$  в интервале температур 25-650°C.*

Температура, °C	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>
25	5,2011(5)	9,0211(7)	20,0708(8)	95,566(5)	937,28(12)
50	5,2016(5)	9,0243(7)	20,0766(8)	95,570(5)	937,96(12)
100	5,2052(5)	9,0292(6)	20,0918(8)	95,558(5)	939,86(12)
150	5,2045(5)	9,0322(6)	20,1049(9)	95,554(5)	940,66(12)
200	5,2106(5)	9,0362(6)	20,1198(9)	95,549(5)	942,88(12)
250	5,2123(5)	9,0431(8)	20,1370(9)	95,546(5)	944,73(13)

300	5,2139(5)	9,0498(8)	20,1575(10)	95,544(5)	946,68(14)
350	5,2173(5)	9,0550(8)	20,1723(10)	95,545(5)	948,53(14)
400	5,2177(6)	9,0587(8)	20,1933(10)	95,531(5)	950,02(14)
450	5,2212(6)	9,0580(8)	20,2094(11)	95,536(6)	951,33(14)
500	5,2208(6)	9,0525(7)	20,2397(11)	95,521(6)	952,11(14)
550	5,2250(6)	9,0725(10)	20,2589(13)	95,510(6)	955,92(17)
600	5,2278(7)	9,0858(10)	20,2768(13)	95,503(6)	958,69(17)
640	5,2282(8)	9,0980(10)	20,2907(13)	95,481(8)	960,74(19)



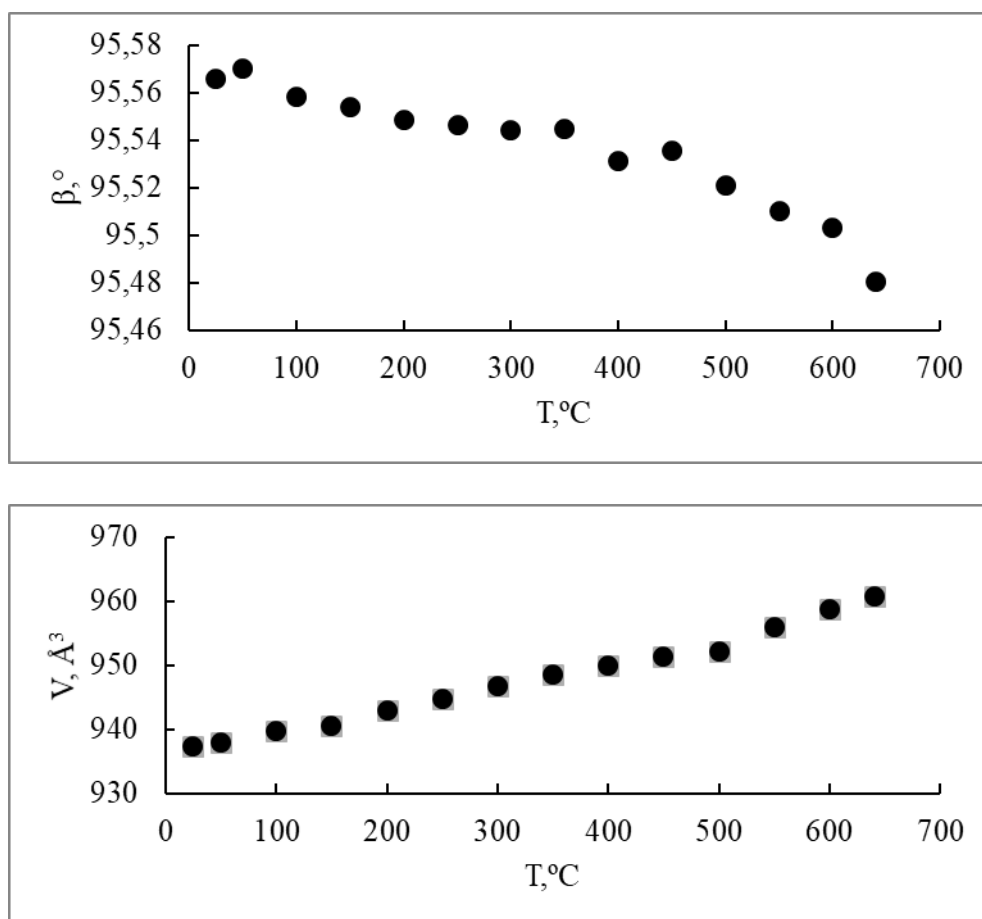


Рис. 18. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки лепидолита  $2M_1$  от температуры нагрева

Таким образом, терморентгеновское исследование позволило установить пределы температурной устойчивости лепидолита  $2M_1$ , изучить термические деформации, а также установить, что продуктами его разложения являются  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\beta\text{-лейцит}$   $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  (при охлаждении переходит в низкотемпературную модификацию  $\alpha\text{-лейцит}$ ). Полученные нами результаты и анализ имеющихся литературных данных по терморентгеновскому исследованию алюмосиликатных слюд позволяют предположить, что политипный состав лепидолитов мало влияет на их температурную устойчивость. Решающее влияние оказывает химический состав слюд.

## Глава 6. Уточнение кристаллических структур лепидолитов 2M<sub>1</sub> и 3T

Рентгеноструктурное исследование проводилось в Ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгендифракционные методы исследования». Современные приборы рассчитаны на получение экспериментальных данных с высокой точностью и установление тончайших структурно-кристаллохимические особенности минералов.

Для данного эксперимента были отобраны монокристаллы лепидолита из внешней зоны слюдяного образца, так называемой «шубки». Кристаллы представляли собой тонкие чешуйки слюды размером порядка 3-3,5 мкм в плоскости чешуйки и толщиной ~ 0,1 мкм. По данным микрозондового анализа (табл. 2) в данных образцах было установлено наиболее высокое содержание лития из представленной серии алюмо-литиевых слюд:

анализ 38.  $(K_{0,82}Na_{0,05}Rb_{0,03})_{0,90}(Al_{1,29}Li_{1,47}Fe_{0,16}Mn_{0,02})_{2,94}[(Si_{3,39}Al_{0,61})O_{10}](F_{1,53}OH_{0,47})$

анализ 39.  $(K_{0,78}Na_{0,03}Rb_{0,02}Cs_{0,02})_{0,85}(Al_{1,22}Li_{1,74}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{3,13}[(Si_{3,43}Al_{0,57})O_{10}](F_{1,80}OH_{0,20})$

анализ 40.  $(K_{0,79}Na_{0,04}Cs_{0,03})_{0,86}(Al_{1,22}Li_{1,71}Fe_{0,15}Mn_{0,02})_{3,10}[(Si_{3,44}Al_{0,56})O_{10}](F_{1,77}OH_{0,23})$

анализ 41.  $(K_{0,84}Na_{0,06}Cs_{0,01})_{0,91}(Al_{1,17}Li_{1,79}Fe_{0,11}Mn_{0,01})_{3,08}[(Si_{3,56}Al_{0,44})O_{10}](F_{1,85}OH_{0,15})$

### 6.1. Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры

Съемка проводилась на монокристалльном дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO» (рис. 19) с использованием MoK $\alpha$  излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), шагом сканирования  $2^\circ$  по оси  $\omega$  и с экспозицией 3-5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-15 (Sheldrick, 2015). Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице 6.

Установлена принадлежность исследованных алюмо-литиевых слюд к двум различным политипным модификациям – 2M<sub>1</sub> и 3T, последняя крайне редко встречается в слюдах. Уточнение заселенности катионных позиций подтвердило вхождение изоморфных примесей катионов лития в октаэдрические позиции.

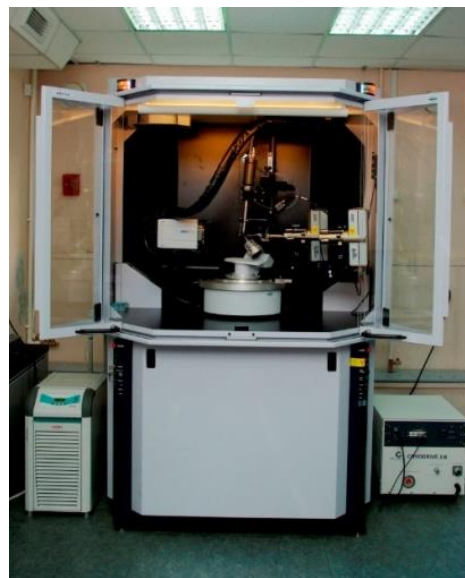


Рис. 19. Монокристалльный дифрактометр Bruker «Карра APEX DUO» (<http://xrd.spbu.ru/>)

Таблица 6. Кристаллохимические данные и параметры уточнения

Образец	Лепидолит 3Т 1-9m-2	Лепидолит 2М <sub>1</sub> 1-9m-4
Сингония	тригональная	моноклинная
Пр. группа	$P3_212$	$C2/c$
$a$ (Å)	5.2079(1)	5.200(2)
$b$ (Å)		9.009(4)
$c$ (Å)	29.8084(9)	19.967(9)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	95.54(1)
$\gamma$ (°)	120	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	700.16(3)	931.1(7)
$Z$	3	4
Излучение	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
$D_{\text{calc}}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.905	2.874
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.375	1.328
$F(000)$	603.0	794
Всего рефлексов	9379	3128
Кол-во независимых рефлексов	2074 ( $R_{\text{int}} = 0.0329$ )	1114 ( $R_{\text{int}} = 0.0316$ )
Область съемки $2\theta$ (°)	2.050-34.976	2.049-27.986
Диапазон индексов	$-8 \leq h \leq 7$ ,	$-6 \leq h \leq 6$ ,
	$-8 \leq k \leq 8$ ,	$-11 \leq k \leq 11$ ,
	$-48 \leq l \leq 48$	$-26 \leq l \leq 26$
$R$ факторы ( $I \geq 2\sigma I$ )	$R_1 = 0.0327$ $wR_2 = 0.0857$	$R_1 = 0.0665$ $wR_2 = 0.1399$
$R$ факторы (все данные)	$R_1 = 0.0353$ $wR_2 = 0.0870$	$R_1 = 0.0689$ $wR_2 = 0.1408$
$S$ (Gof)	1.130	1.328
$\rho_{\text{Hv}}, \rho_{\text{H}\alpha\zeta}, \varepsilon/\oplus^3$	0.553/-0.457	0.655/-0.729

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2};$$

$$w = 1 / [\sum^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ где } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3; s = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$



где  $n$  число рефлексов и  $p$  число уточняемых параметров.

## 6.2. Кристаллическая структура лепидолита $2M_1$

Кристаллы лепидолита  $2M_1$  обнаружены по всей внешней зоне слюдяного агрегата, так называемой «шубке». По всей зоне образует сростки из кристаллов псевдогексагонального габитуса сероватого цвета и отдельные хорошо образованные бесцветные кристаллы, размером до 5-7 мкм (рис. 20).

Не смотря на внешне хорошее качество кристаллов, отбор образца для монокристалльного исследования оказался затруднительным. На монокристалльном дифрактометре были сняты три кристалла, все они оказались несовершенными по своему качеству. В данном разделе приводим результаты расшифровки наиболее удачного из них, хотя полученный  $R_1 = 0.0665$  вдвое хуже по сравнению с результатами расшифровки структуры лепидолита  $3T$  -  $R_1 = 0.0327$ .

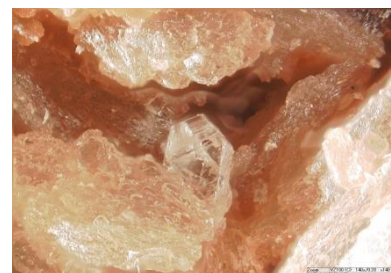


Рис. 20. Кристаллы лепидолита  $2M_1$  псевдогексагонального габитуса

Установлена принадлежность исследованного кристалла к пространственной группе  $C2/c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 5.200(2)$ ,  $b = 9.009(4)$ ,  $c = 19.967(9)$  (Å),  $\beta = 95.54(1)^\circ$  (табл. 6). Следовательно, исследованная слюда представляет собой лепидолит  $2M_1$  – двуслойная моноклинная модификация с углом разворота упаковки, равным  $+120^\circ$  и параметром  $c \sim 20$  Å (рис. 21).

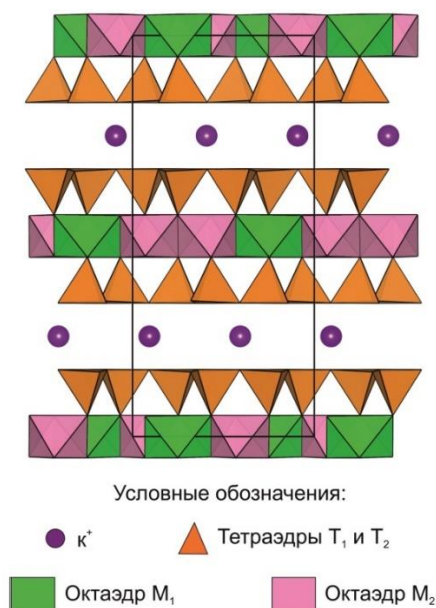


Рис. 21. Проекция кристаллической структуры лепидолита  $2M_1$  на плоскость (100)

(образец 1-9т-4)

Уточнение заселенности катионных позиций подтвердило вхождение изоморфных примесей катионов лития в позиции M1 и M2. Из разностного синтеза не удалось локализовать атом водорода, что подтверждает результаты химического анализа о высоком содержании фтора в исследованных образцах.

Полученные на заключительном этапе уточнения параметры для всех атомов структуры вместе со стандартными отклонениями приведены в табл. 6, а вычисленные по ним межатомные расстояния, средние длины связей и углы – в табл. 8-10.

**Октаэдрическая сетка** характеризуется упорядоченным расположением катионов по нормальной для слюд схеме с большим по размерам октаэдром M1, чем M2 (рис. 22). Средние длины связей катион – кислород, фтор для каждого из двух кристаллографически неэквивалентных октаэдров различны: M1 – 2.151, M2 – 1.960 Å (табл. 8). Из этого следует, что катионы упорядоченно распределены по октаэдрическим позициям. Сведения о факторах заселенности и вычисленному по ним составу октаэдров подтверждают и дополняют сделанный выше вывод: в октаэдрической сетке катионы распределены упорядоченно. Транс-позиция M1 заселена преимущественно атомами лития –  $\text{Li}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ , а цис-позиция M2 заселена атомами Al, Li, Fe –  $\text{Al}_{0.56}\text{Li}_{0.35}\text{Fe}_{0.07}$ . Состав, полученный из структурных данных, хорошо согласуется с данными химического анализа:

анализ 41.  $(\text{K}_{0.84}\text{Na}_{0.06}\text{Cs}_{0.01})_{0.91}(\text{Al}_{1.17}\text{Li}_{1.79}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.01})_{3.08}[(\text{Si}_{3.56}\text{Al}_{0.44})\text{O}_{10}](\text{F}_{1.85}\text{OH}_{0.15})$

Как и в других слюдах, октаэдрическая сетка сжата в антипризмы (длины неподеленных ребер октаэдра  $l^{\text{II}} = 3.265, 2.881$  Å в M1 и M2 октаэдрах соответственно больше поделенных ребер  $l^{\text{I}} = 2.801, 2.660$  Å). В соответствии с этим углы связей O-M-O с неподеленными ребрами больше, чем углы связей с поделенными ребрами октаэдра (табл. 8). Октаэдр M1 искажен несколько больше по сравнению с M2 из-за необходимости октаэдру M1 делить ребра с более маленьким октаэдром M2

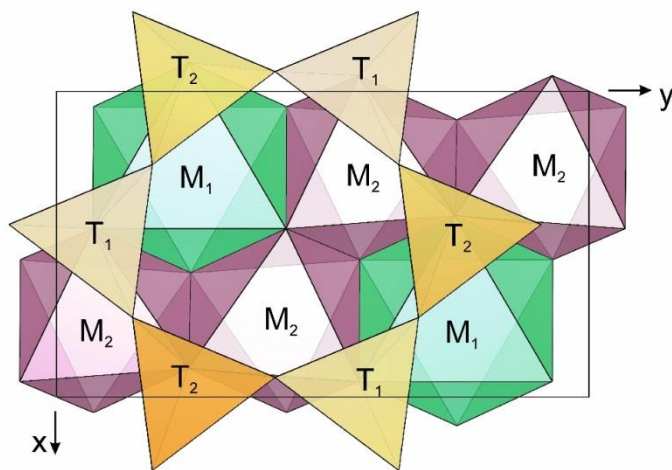


Рис. 22. Проекция кристаллической структуры лепидолита  $2M_1$  на плоскость (001)

Таблица 7. Координаты и тепловые параметры атомов

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Lep_1-9_m4											
K	0,00000	0,0925(2)	0,25000	0,513(5)	0,021(1)	0,021(1)	0,023(1)	0,000	0,0009(8)	0,0000	0,0221(7)
LiM1	0,25000	0,75000	0,00000	0,465(9)	0,014(7)	0,034(8)	0,022(7)	-0,007(6)	0,003(5)	0,004(5)	0,02368(5)
AlM1	0,25000	0,75000	0,00000	0,035(9)	0,014(7)	0,034(8)	0,023(7)	-0,007(6)	0,003(5)	0,004(5)	0,024(5)
AlM2	0,7542(4)	0,5836(2)	0,0001(1)	0,776(12)	0,008(1)	0,006(1)	0,012(1)	0,0014(8)	0,0003(7)	0,0012(8)	0,0088(7)
LiM2	0,7542(4)	0,5836(2)	0,0001(1)	0,223(12)	0,008(1)	0,006(1)	0,012(1)	0,0014(8)	0,0001(7)	0,0012(8)	0,0088(7)
Si1	0,4632(3)	0,9253(2)	0,13444(8)	1,00000	0,0086(7)	0,0055(7)	0,0117(7)	0,0014(6)	0,0007(5)	-0,0002 (6)	0,0086(4)
Si2	0,9554(3)	0,7558(2)	0,13440(8)	1,00000	0,0085(7)	0,0091(7)	0,0113(7)	0,0004(6)	-0,0001(5)	-0,0002(6)	0,0097(4)
O1	0,4492(8)	0,9320(5)	0,0532(2)	1,00000	0,008(2)	0,019(2)	0,016(2)	0,004(2)	0,0001(2)	0,002(2)	0,0145(9)
O2	0,9063(8)	0,7518(5)	0,0529(2)	1,00000	0,015(2)	0,017(2)	0,011(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,0146(9)
O3	0,9357(9)	0,5898(5)	0,1670(2)	1,00000	0,030(3)	0,009(2)	0,018(2)	0,001(2)	0,002(2)	-0,001(2)	0,0190(9)
O4	0,2400(9)	0,8204(6)	0,1613(2)	1,00000	0,015(2)	0,026(2)	0,017(2)	0,006(2)	-0,003(2)	-0,010(2)	0,019(10)
O5	0,74010(9)	0,8574(5)	0,1675(2)	1,00000	0,017(2)	0,020(2)	0,016(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,0010(2)	0,017(9)
F	0,4491(9)	0,5692(5)	0,0504(2)	1,00000	0,048(3)	0,030(2)	0,017(2)	0,001(2)	0,002(2)	0,014(2)	0,032 (7)

Таблица 8. Межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) и валентные углы (град) в октаэдрах лепидолита $2M_1$ 

Атом	Расстояние	Угол у катиона	Атом	Расстояние	Угол у катиона
М 1 – октаэдр			М 2 – октаэдр		
M1-O1 [2]	2,162(5)		M2-O1	1,952(5)	
				1,960(5)	
M1-O2 [2]	2,162(4)		M2-O2	1,960(5)	
				1,968(5)	
M1-F [2]	2,130(4)		M2-F	1,956(5)	
				1,962(5)	
Среднее	2.151		Среднее	1.960	
Неподеленные ребра					
O1-O2 [2]	3.256(7)	97.71 (17)	O1-O2	2.879(7)	94.5(3)
O1-F [2]	3.269(7)	99.21 (17)	- O2	2.890(7)	95.0 (2)
O2-F [2]	3.271(7)	99.33 (18)	O1-F	2.875(7)	94.5 (3)
			-F	2.884(7)	94.9(3)
			O2-F	2.888(7)	94.6 (3)
			-F	2.869(7)	94.2(3)
Среднее	3.265	98.75	Среднее	2.881	94.62
Поделенные ребра					
			O1-O1	2.548(9)	81.3(2)
O1-O2[2]	2.845(7)	82.29(17)	O1-O2	2.845(7)	92.8(3)
			O1- F	2.781(6)	90.8(2)
O1-F [2]	2.781(6)	80.79 (12)	O2-O2	2.538(9)	80.5 (2)
O2-F [2]	2.778(7)	80.67 (17)	O2-F	2.778(7)	90.2 (3)
			F -F	2.468(9)	78.1(3)
Среднее	2.801	81.25	Среднее	2.660	85.62

Примечание: Здесь и в табл. 12 в круглых скобках приведены стандартные отклонения, в квадратных – кратность длины или угла связи.

(рис. 21). В итоге (табл. 8) в М1 и М2 октаэдрах разница между поделенными и неподеленными ребрами составляет соответственно 0.464 и 0.221  $\text{\AA}$ , а углы О-М-О отклоняются в среднем на  $\sim 8^\circ$  октаэдре М1 и на  $\sim 5^\circ$  в октаэдре М2. Иными словами, упорядоченное распределение

катионов лития в M1 октаэдрах приводит к сильному удлинению ребер, поделенных между M2 и M1 октаэдрами (табл.8, рис. 22).

**Тетраэдрическая сетка.** Два кристаллографически независимых тетраэдра T1 и T2 чередуются в псевдогексагональном кольце (рис. 22). По длинам связей двух независимых тетраэдров T1-O = 1.630, T2-O = 1.630 Å (табл. 8) можно предположить разупорядоченное распределение Al и Si. Указанным расстояниям T-O соответствует следующий состав тетраэдров Si<sub>0.89</sub>Al<sub>0.11</sub>. Тетраэдры T1 и T2 вытянуты вдоль оси c\*, образуя тригональные пирамиды с более длинными связями вершинный – базальный кислород (среднее l<sup>b</sup> = 2.698 и 2.700 Å), чем базальный – базальный кислород (среднее l<sup>b</sup> = 2.623 и 2.621 Å) (табл. 9). Тетраэдрический катион смещен к вершине: d<sup>b</sup> = 1.634 (T1 и T2) Å d<sup>b</sup> = 1.619 (T1 и T2) Å. Такой характер искажения описываемых полиэдров обычен для структур с разупорядоченным распределением тетраэдрических катионов. Величина угла вращения тетраэдров небольшая ( $\alpha_{\text{ср}} = 7.7^\circ$ ) из-за относительно хорошего соответствия размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток.

Таблица 9. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в тетраэдрах лепидолита 2M<sub>1</sub>

Атом	Расстояние	Угол у катиона	Атом	Расстояние	Угол у катиона
T1 – тетраэдр			T2 – тетраэдр		
T1-O1	1,619(5)		T2-O2	1,619(5)	
-O3	1,630(5)		-O3	1,630(5)	
-O4	1,628(5)		-O4	1,628(5)	
-O5	1,643(5)		-O5	1,643(5)	
Среднее	1.630		Среднее	1.630	
Боковые ребра					
O1-O3	2.689(6)	111.6 (3)	O2-O3	2.698(6)	111.6 (3)
-O4	2.705(7)	112.8 (3)	O4	2.712(6)	112.8 (3)
-O5	2.700(6)	111.7 (3)	O5	2.696(7)	111.7 (3)
Среднее	2.698	112.0	Среднее	2.702	112.0
Базальные ребра					
O3-O4	2.630(8)	107.7 (3)	O3-O4	2.621(8)	106.5 (3)
-O5	2.625(7)	106.6 (3)	-O5	2.616(7)	106.2 (3)
O4-O5	2.613(7)	106.0 (3)	O4-O5	2.635(7)	107.6 (3)
Среднее	2.623	106.77	Среднее	2.621	106.77

Углы между базальными кислородами	
O4-O3-O5	105.4(3)
O3-O5-O4	134.2(3)
O5-O4-O3	105.1(3)
O4-O3-O5	134.5(3)
O3-O5-O4	105.6(3)
O5-O4-O3	134.5 (3)
Средний угол разворота от 120°	14.52

**Межслоевой катион.** Координация межслоевого катиона – слегка искаженная гексагональная призма (табл. 10). Среднее межатомное расстояние этого катиона с ближайшими кислородами равно 2.939 Å, а с остальными – 3.261 Å, разность (К-О<sub>д</sub>)-(К-О<sub>бл</sub>) = 0.322 Å (табл. 10).

*Таблица 10. Межатомные расстояния (Å) в межслоевом промежутке лепидолита 2M<sub>1</sub>*

Расстояния	Внутренние	Внешние
К-О3	2.934 (5)	3.228(5)
-О4	2.952 (5)	3.336(6)
-О5	2.932 (5)	3.219(5)
Среднее	2.939	3.261
$\Delta K - O = 0.322$		

### **6.3. Кристаллическая структура лепидолита 3Т**

К настоящему времени в литературе имеются сведения о расшифровке всего четырех кристаллических структур слюд политипной модификации 3Т: мусковита 3Т (Guven at al., 1966), парагонита 3Т (Сидоренко и др., 1977), протолитионита 3Т (Пунин и др., 1997) и лепидолита 3Т (Brown, 1978).

Поэтому новая находка монокристаллов лепидолита 3Т является большой удачей. Кристаллы лепидолита 3Т обнаружены во внешней зоне слюдяного агрегата, так называемой «шубке», совместно с кристаллами лепидолита 2M<sub>1</sub>. Образует единичные хорошо образованные кристаллы буроватого или серовато-розового цвета, в тонких чешуйках бесцветный, размером до 5-7 мкм. Кристаллы редкие, встречаются вместе с агрегатами кристаллов лепидолита 2M<sub>1</sub>.

Установлена принадлежность исследованного кристалла к пространственной группе  $R\bar{3}_212$ , параметры элементарной ячейки  $a = 5.2079(1)$ ,  $c = 29.8084(9)$  (Å). Следовательно, исследованная слюда представляет собой лепидолит 3Т – трехслойная тригональная модификация с непрерывной последовательностью с углом разворота  $120^\circ$  и параметром  $c \sim 30$  Å (рис. 23).

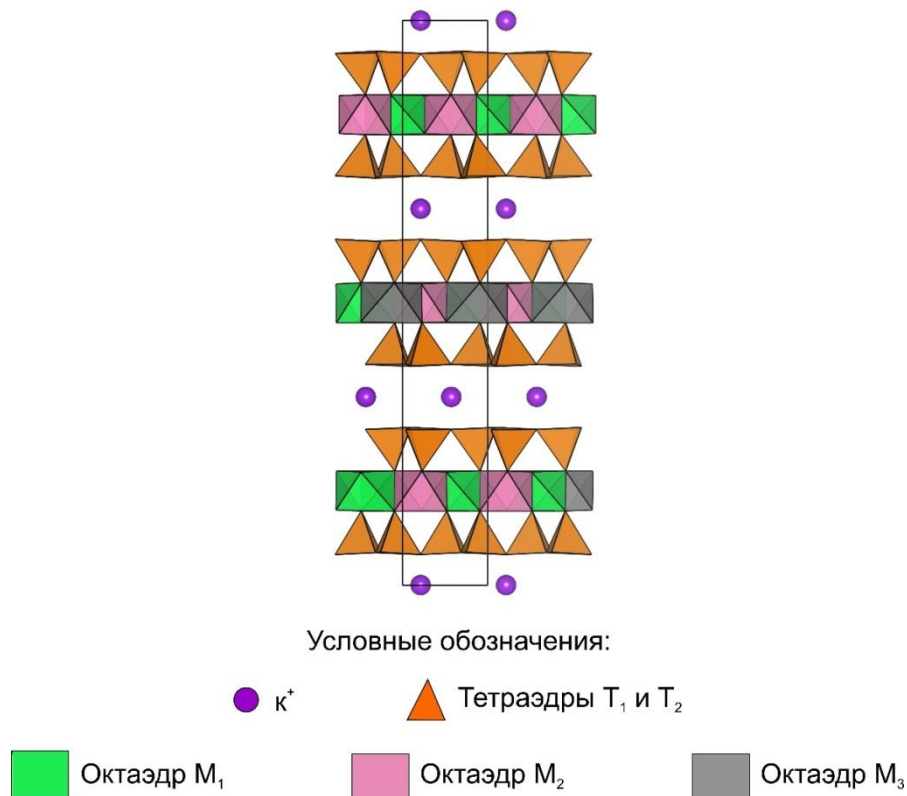


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры лепидолита 3Т на плоскость (100)

Уточнение заселенности катионных позиций подтвердило вхождение изоморфных примесей катионов лития в позиции M1 и M2. Из разностного синтеза не удалось локализовать атом водорода, что подтверждает результаты химического анализа о высоком содержании фтора в исследованных образцах.

Полученные на заключительном этапе уточнения параметры для всех атомов структуры вместе со стандартными отклонениями приведены в табл. 11, а вычисленные по ним межатомные расстояния, средние длины связей и углы – в табл. 12-13.

**Октаэдрическая сетка** характеризуется упорядоченным расположением катионов. Средние длины связей катион – кислород для каждого из трех кристаллографически неэквивалентных октаэдров различны: M1 – 2.070, M2 – 1.890, M3 – 2.116 Å (табл. 12). Из этого следует, что октаэдр M2 заселен преимущественно атомами алюминия, поскольку его межатомное расстояние приближается к длине связи  $(Al-O)_{VI} \sim 1.900$  Å. Сведения о факторах заселенности и вычисленному по ним составу октаэдров подтверждают и дополняют

сделанный выше вывод: в октаэдрической сетке катионы распределены упорядоченно. Одна их цис-позиций – М2 заселена преимущественно атомами Al, вторая цис-позиция М3 преимущественно заселена атомами лития –  $\text{Li}_{0.71}\text{Al}_{0.29}$ , а транс-позиция М1 примерно поровну заселена атомами алюминия и лития –  $\text{Al}_{0.49}\text{Li}_{0.51}$ .

Как и в других слюдах, октаэдрическая сетка сжата в антипризмы (длины неподеленных ребер октаэдра  $l^u = 3.104, 2.738, 3.198 \text{ \AA}$  в М1, М2 и М3 октаэдрах соответственно больше поделенных ребер  $l^u = 2.740, 2.604, 2.775 \text{ \AA}$ ). В соответствии с этим углы связей О-М-О с неподеленными ребрами больше, чем углы связей с поделенными ребрами октаэдра (табл. 12). Маленький октаэдр М2 более близок к правильной форме, а М1 и М3 существенно сплюснены и искажены (рис. 24), что обусловлено «согласованием» их размеров с более маленьким и «тонким» М2 октаэдром. В итоге (табл. 12) в М1 и М2 октаэдрах разница между поделенными и неподеленными ребрами составляет соответственно 0.364 и 0.423  $\text{\AA}$ , а углы О-М-О отклоняются в среднем на 7-8°. Иными словами, упорядоченное распределение высокозарядных катионов Al в М2 октаэдрах приводит к сильному укорачиванию ребер, поделенных между М2 и М1 и М3 октаэдрами (табл. 12, рис. 24).

**Тетраэдрическая сетка.** Два кристаллографически независимых тетраэдра Т1 и Т2 чередуются в псевдогексагональном кольце (рис. 24). По длинам связей двух независимых тетраэдров  $\text{T1-O} = 1.629, \text{T2-O} = 1.627 \text{ \AA}$  (табл. 12) можно предположить разупорядоченное распределение Al и Si. По данным Р. Хазена и С. Бурнхэма (Hazen, Burnham, 1973) указанным расстояниям Т-О соответствует следующий состав тетраэдров  $\text{Si}_{0.83}\text{Al}_{0.17}$ . Тетраэдры Т1 и Т2 вытянуты вдоль оси  $c^*$ : ребра оснований тетраэдров  $l^b = 2.622$  (Т1) и 2.615 (Т2)  $\text{\AA}$  короче их боковых ребер  $l^b = 2.694$  (в Т1 и Т2)  $\text{\AA}$ . Тетраэдрический катион смещен к вершине:  $d^b = 1.634$  (Т1) и 1.631 (Т2)  $\text{\AA}$ ,  $d^b = 1.614$  (Т1 и Т2)  $\text{\AA}$ . Такой характер искажения описываемых полиэдров обычен для структур с разупорядоченным распределением тетраэдрических катионов. Угол дитригонального разворота оснований тетраэдров  $\alpha_{\text{ср}} = 5.7^\circ$  близок к величине для триоктаэдрических слюд.

К настоящему времени в литературе имеются сведения о расшифровке всего четырех кристаллических структур слюд политипной модификации 3Т, в том числе всего одна описанная структура лепидолита 3Т. Структура лепидолита 3Т сделана с высокой точностью. И несомненно после публикации войдет в банк структурных данных.



Таблица 11. Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллической структуре лепидолита 3T

Атом	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	U(eq)
Lep_1-9_m2										
K1	0,78612(9)	0,21388(9)	2/3	0,0227(3)	0,0227(3)	0,0237(3)	0,0003(3)	0,0003(3)	0,01156(37)	0,0229(2)
Si1	0,44702(15)	0,54289(15)	0,58947(4)	0,0081(4)	0,0074(4)	0,0093(5)	-0,0005(2)	-0,0002(2)	0,00379(28)	0,0083(2)
Si2	0,12141(16)	0,88633(15)	0,58940(4)	0,0075(4)	0,0077(4)	0,0098(5)	-0,0004(2)	0,0001(2)	0,0043(2)	0,0081(2)
M1	0,01100(5)	0,5550(3)	1/2	0,0058(14)	0,0048(12)	0,0110(17)	-0,0007(8)	0,0000	0,0029(7)	0,0071(10)
M2	0,4345(3)	1,21724(14)	1/2	0,0086(6)	0,0085(4)	0,0092(4)	-0,0003(5)	0,0000	0,0043(3)	0,0087(2)
M3	-0,2280(13)	0,8860(7)	1/2	0,0130(21)	0,0158(19)	0,0165(27)	0,0012(7)	0,0000	0,0065(10)	0,0154(16)
Li1	0,1100(5)	0,5550(3)	1/2	0,0058(13)	0,0048(12)	0,0110(17)	-0,0007(8)	0,0000	0,0029(7)	0,0071(10)
Li3	-0,2280(13)	0,8860(7)	1/2	0,0130(21)	0,0158(19)	0,0165(27)	0,0012(7)	0,00000	0,0065(10)	0,0154(16)
O1	0,3109(5)	0,2149(8)	0,61258(6)	0,0211(11)	0,0098(7)	0,0117(7)	0,0010(9)	-0,0005(7)	0,0048(11)	0,0155(3)
O2	0,7842(8)	0,7456(5)	0,60844(6)	0,0095(7)	0,0218(12)	0,0125(7)	-0,0020(7)	0,0006(10)	0,0032(11)	0,0166(3)
O3	0,2546(6)	0,6866(6)	0,60918(7)	0,0243(13)	0,0218(12)	0,0149(9)	-0,0002(8)	0,0005(8)	0,0179(8)	0,0175(4)
O4	0,4321(7)	0,5207(5)	0,53542(11)	0,0129(9)	0,0063(9)	0,0104(10)	-0,0005(7)	0,0005(8)	0,0017(8)	0,0113(5)
O5	0,1361(5)	0,9066(6)	0,53534(10)	0,0080(9)	0,0157(11)	0,0073(9)	-0,0002(7)	0,0008(6)	0,0038(6)	0,0112(4)
F7	0,7392(5)	1,2244(6)	0,53338(5)	0,0288(14)	0,0207(8)	0,0152(6)	-0,0021(8)	-0,0046(7)	0,0188(12)	0,0187(4)

Таблица 12. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в октаэдрах лепидолита 3Т

Атом	Расстояние	Угол у катиона	Атом	Расстояние	Угол у катиона	Атом	Расстояние	Угол у катиона
М 1 – октаэдр			М 2 – октаэдр			М 3 – октаэдр		
M1-O4 [2]	2,064(3)		M2-O4 [2]	1,906(2)		M3-O4 [2]	2,121(5)	
M1-O5 [2]	2,057(3)		M2-O5 [2]	1,905(2)		M3-O5 [2]	2,124(5)	
M1-F [2]	2,088(3)		M2-F [2]	1,858(2)		M3-F [2]	2,104(2)	
Среднее	2,070		Среднее	1,890		Среднее	2,116	
Неподеленные ребра								
O4-O5 [2]	3.084(6)	96.91 (11)	O4-O5 [2]	2.770(4)	93.27 (10)	O4-O5 [2]	3.180(4)	97.01 (7)
O4-F [2]	3.137(5)	98.13 (10)	O4-F [2]	2.722(6)	92.66 (9)	O4-F [2]	3.183(4)	97.76 (18)
O5-F [2]	3.091(4)	96.44 (11)	O5-F [2]	2.722(4)	92.69 (11)	O5-F [2]	3.231(5)	99.64 (16)
Среднее	3.104	97.13	Среднее	2.738	92.87	Среднее	3.198	98.14
Поделенные ребра								
O4-O5[2]	2.605(5)	78.42(15)	O4-F [2]	2.610(4)	87.82 (14)	O5-F [2]	2.901(4)	86.64 (17)
O5-F [2]	2.901(4)	88.82 (12)	O4-O5 [2]	2.605(5)	86.27 (14)	O4-F [2]	2.610(4)	76.31 (13)
O4-O4	2.932(7)	90.54 (20)	O5-O5	2.696(7)	90.08 (20)	O4-O4	2.932(7)	87.44 (27)
F-F	2.499(5)	73.54(17)	F-F	2.499(5)	84.56 (17)	O5-O5	2.696(7)	78.76 (24)
Среднее	2.740	83.09	Среднее	2.604	87.30	Среднее	2.775	82.02

Примечание: Здесь и в табл. 13 в круглых скобках приведены стандартные отклонения, в квадратных – кратность длины или угла связи.

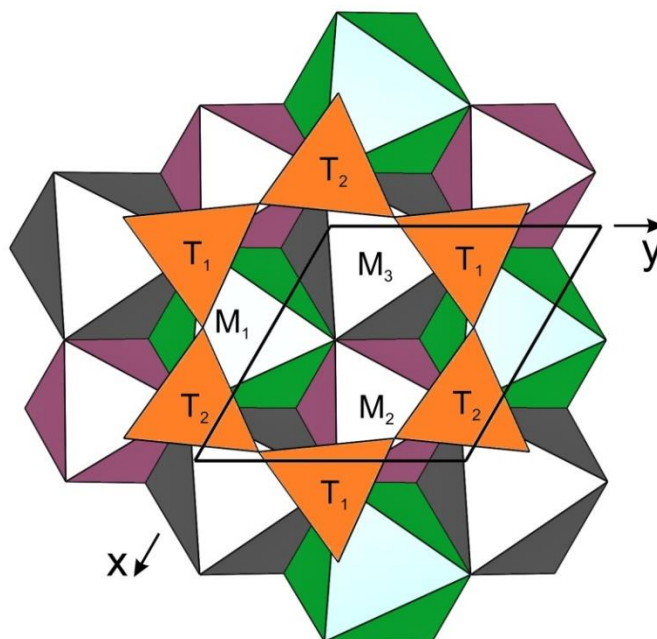


Рис. 24. Проекция кристаллической структуры лепидолита 3Т на плоскость (001)

Таблица 13. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в тетраэдрах лепидолита 3Т

Атом	Расстояние	Угол у катиона	Атом	Расстояние	Угол у катиона
Т1 – тетраэдр			Т2 – тетраэдр		
T1-O1	1.638 (3)		T2-O1	1,641(4)	
-O2	1.632 (3)		-O2	1,630(3)	
-O3	1.631 (3)		-O3	1,622(4)	
-O4	1.614 (3)		-O5	1,614(3)	
Среднее	1.629		Среднее	1.627	
Боковые ребра					
O4-O1	2.687(4)	111.39 (13)	O5-O1	2.692(4)	111.60 (13)
-O2	2.706(4)	112.94 (14)	O2	2.697(4)	112.47 (13)
-O3	2.690(5)	111.95 (18)	O3	2.692(5)	112.53 (17)
Среднее	2.694	112.09	Среднее	2.694	112.20
Базальные ребра					
O1-O2	2.630(4)	107.06(15)	O1-O2	2.609(4)	105.87 (15)
-O3	2.617(6)	106.39 (16)	-O3	2.619(6)	106.78 (16)
O2-O3	2.618(6)	106.71 (16)	O2-O3	2.617(6)	107.16 (15)
Среднее	2.622	106.90	Среднее	2.615	106.60

Углы между базальными кислородами	
O1-O2-O3	108.46(16)
O2-O3-O1	131.39(12)
O3-O1-O2	108.58(16)
O1-O2-O3	131.44(18)
O2-O3-O1	108.60(11)
O3-O1-O2	130.99 (18)

Средний угол разворота от 120° 11.36

**Межслоевой катион.** Координация межслоевого катиона – слегка искаженная гексагональная призма (рис. 24). Среднее межатомное расстояние этого катиона с ближайшими кислородами равно 2.979 Å, а с остальными – 3.230 Å, разность (K-O<sub>д</sub>)-(K-O<sub>бл</sub>) = 0.251 Å (табл. 14).

Таблица 14. Межатомные расстояния (Å) в межслоевом промежутке лепидолита 3T

Расстояния	Внутренние	Внешние
K-O1	2.955 (2)	3.171(2)
-O2	2.990 (2)	3.246(3)
-O3	2.991 (3)	3.272(3)
Среднее	2.979	3.230
$\Delta K - O = 0.251$		

#### 6.4. Структурные особенности лепидолита 2M<sub>1</sub> и лепидолита 3T и слюд 3T

Структура лепидолита 3T – пятая уточненная структура политипной модификации 3T (табл. 12). Во всех случаях наблюдается симметрия слоя C2 и упорядоченное распределение октаэдрических и в большинстве структур тетраэдрических катионов.

В октаэдрической сетке изученных структур цис-позиция M2 занята преимущественно атомами Al, а остальные катионы и вакансии распределены между транс-позицией M1 (в мусковите она вакантна) и второй цис-позицией M3. Структурной особенностью триоктаэдрических 3T слюдов (лепидолиты и протолитионит) является то, что цис-октаэдр M2, заселенный Al, имеет существенно меньшие размеры, чем два других M1-транс и M3-цис октаэдра. Диоктаэдрические 3T слюды (мусковит и парагонит) имеют обычный, широко

распространенный в слюдах тип октаэдрической упорядоченности: размеры транс-октаэдра  $M_1$  превышают размеры цис-октаэдров  $M_2$  и  $M_3$ .

В тетраэдрической сетке слюд 3T, за исключением исследованного нами лепидолита 3T, Si и Al также расположены упорядоченно, причем тетраэдр T2 заселен преимущественно катионами Si, а T1 – Si и Al (табл. 13). Угол дитригонального разворота оснований тетраэдров значителен у диоктаэдрических разновидностей ( $15,75^\circ$  и  $11,57^\circ$  соответственно в парагоните (Сидоренко и др., 1977) и мусковите (Guven, Burnham, 1966)) и невелик у триоктаэдрических слюд (лепидолит –  $5,7^\circ$  (наши данные), лепидолит –  $7,7^\circ$  (Brown, 1978), протолиитонит –  $5,6^\circ$  (Пунин и др., 1997)). Характер искажения индивидуальных тетраэдров близок во всех слюдах 3T.

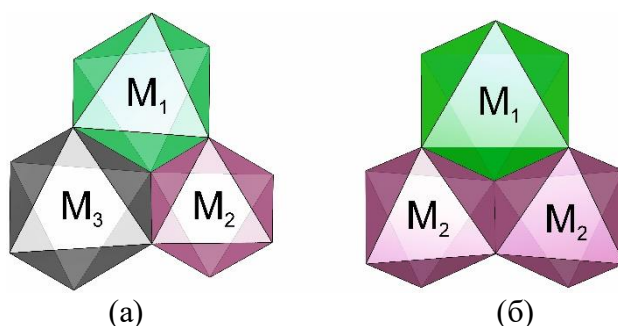


Рис. 25. Установленные типы сочетаний транс- октаэдров ( $M_1$ ) и цис-октаэдров ( $M_2$  и  $M_3$ ) различного размера в упорядоченных структурах слюд:

(a) – лепидолит 3T (Brown, 1978), протолиитонит 3T (Павлишин и др., 1981),  
лепидолит 3T (наши данные)

(б) – мусковит 3T, парагонит 3T, лепидолит  $2M_1$ , лепидолит  $1M$ , лепидолит  $2M_2$  и др.  
(Рождественская и др., 1979)

Таблица 15. Структурные характеристики исследованных лепидолитов 2M<sub>1</sub>, 3T и слюд политипной модификации 3T

Минерал	Фактор заселенности					R-фактор,	Источник
	T1	T2	M1	M2	M3		
Лепидолит 2M <sub>1</sub>	0	0	Li	Al	Al		Наши данные
	Al	Al	Al	L	L		
Лепидолит 3T	0	0	Al	Al	Al		Наши данные
	Al	Al	Li		Li		
Лепидолит 3T	Si	Si		0	0		I
	0.22 Al		0.7 Li	0.14 Li	0		C
Протолитионит 3T	0	0	R	0	R		Павлишин и др., 1981
	0.34 Al	0.15 Al		0.17 Fe <sup>3+</sup>			
Мусковит 3T	Si	Si		Al	Al		I
	Al				R		C
Парагонит 3T	0	1.0 Si		Al	Al		I
	Al						C

Координационный полиэдр межслоевого катиона чувствителен к отклонениям от идеальной структуры слюд. Следствием дитригонального разворота оснований тетраэдров является октаэдрическая координация иона К в структуре мусковита  $\Delta = (K-O_d)-(K-O_{bl}) = 0.567$  Å, парагонита (0.710 Å) и более сложная в протолитиионите (0.254 Å) и исследованном нами лепидолите ( $\Delta = 0.251$ ) - слегка искаженная гексагональная призма. (табл. 14).

*Сопоставление структурных особенностей исследованных лепидолитов 2M<sub>1</sub> и 3T* (табл. 14) позволяет выявить следующие закономерности. Оба лепидолита относятся к триоктаэдрическим слюдам ряда полилионит – трилитионит и имеют близкий химический состав (Пл ~60 %). В обоих структурах тетраэдрические катионы статистически распределены по двум независимым позициям, и тетраэдры имеют практически одинаковый состав: Si<sub>0.89</sub>Al<sub>0.11</sub> (2M<sub>1</sub>) и Si<sub>0.83</sub>Al<sub>0.17</sub> (3T). Угол разворота тетраэдров в обоих полилитах также не очень большой и составляет 5.7°(3T) и 7.7° (2M<sub>1</sub>). В результате в обоих лепидолитах координация межслоевого катиона K<sup>+</sup> – искаженная гексагональная призма с близкими значениями связей К-О в обеих структурах лепидолитов (табл. 10 и 14).

Различия установлены в структуре октаэдрических сеток, при этом наблюдается упорядоченное распределение октаэдрических катионов по независимым октаэдрическим позициям как в структуре лепидолита 2M<sub>1</sub>, так и в структуре лепидолита 3T. Лепидолит 2M<sub>1</sub> имеет обычный, широко распространенный в слюдах тип октаэдрической упорядоченности: размеры транс-октаэдра M1 (заселен преимущественно литием) превышают размеры цис-октаэдров M2 (заселен алюминием и литием) (рис. 23б). В октаэдрической сетке изученного лепидолита 3T установлен достаточно редкий тип октаэдрической упорядоченности. Структурной особенностью лепидолита 3T является то, что цис-октаэдр M2, заселенный Al, имеет существенно меньшие размеры, чем два других M1-транс (Al<sub>0.49</sub>Li<sub>0.51</sub>.) и M3-цис октаэдра (литий преобладает Li<sub>0.71</sub>Al<sub>0.29</sub>) (рис. 24а).

### **6.5. Типоморфизм лепидолитов 2M<sub>1</sub> и 3T**

В работе (Liang, Hawthorne, 1996), посвященной детальному изучению структуры лепидолита 2M<sub>1</sub> и вопросу устойчивости 2M<sub>1</sub> структуры в лепидолите, авторы пришли к заключению, что «...один или несколько параметров кристаллизации (температура, давление, летучие, степень насыщения и скорость охлаждения) являются более важными, чем состав или структура единичного слоя в определении стабильности и нахождении различных полилитов в лепидолитах ...». Аналогичные предположения были высказаны авторами работы (Павлишин и др., 1981), посвященной детальному изучению кристаллической структуры

протолитионита 3Т и его типоморфизму. По их мнению, образованию протолитионита 3Т способствовали спокойный режим кристаллизации, медленный рост (иначе трудно представить рост слюды с таким большим периодом вдоль оси *c*) и слабое пересыщение. Последний фактор был ведущим в рассматриваемой зависимости, судя по данным термобарогеохимических исследований.

Чувствительным типоморфным признаком исследованных нами лепидолитов 2М<sub>1</sub> и 3Т является структурное состояние, обусловленное упорядоченным распределением катионов, в первую очередь октаэдрических. Можно предположить, что их образование происходило в специфических условиях. Эти модификации растут, если выполняется условие упорядоченного распределения катионов, чему способствует: слабое пересыщение среды и связанный с ним медленный рост, умеренные температуры (высокая температура будет препятствовать упорядочению катионов в структуре) и давление (значительное увеличение давления будет способствовать переходу 3Т → 2М<sub>1</sub>, сопровождающемуся уменьшением объема элементарной ячейки), относительно пониженное рН и в целом тектонически спокойная обстановка. В камерных пегматитах количество и качество драгоценных камней в значительной мере определяются режимом кристаллизации в постмагматический период формирования пегматитов. Поскольку лепидолит 3Т – индикатор спокойного (эволюционного) развития системы, то он является хорошим критерием продуктивности пегматитов.



## Заключение

Впервые проведено исследование алюмолитиевых слюд из редкометальных гранитных пегматитов месторождения Petsch, Арасуаи, штат Минас-Жерайс на востоке Бразилии.

Экспериментальная часть включает в себя описание минеральной ассоциации, определение химического состава и расчет формул и миналов серии алюмолитиевых слюд, которая представлена практически непрерывным рядом от мусковита до лепидолита (протолитионит – трилитионит).

По данным рентгенографического исследования определена политипная модификация, с использованием структурных данных проэталонированы их рентгенограммы и рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что изученные алюмолитиевые слюды относятся к политипной модификации  $2M_1$  или смеси  $2M_1 + 1M$  (с соотношением политипов 4:1 во всех изученных образцах). Выявлен характер распределения политипов в зависимости от их состава. Установлена зависимость морфологического облика индивидов от политипного состава образцов. Полученные данные свидетельствуют в пользу отсутствия разрыва смесимости в ряду изученных алюмолитиевых слюд. Установлена зависимость параметров элементарной ячейки алюмолитиевых слюд политипной модификации  $2M_1$  и  $1M$  от содержания лития. Вхождение катиона  $Li^+$  в структуру приводит к увеличению параметров ячейки  $a$ ,  $b$  и уменьшению параметра  $c$  и угла  $\beta$ .

Проведено терморентгеновское исследование лепидолита  $2M_1$ . Лепидолит  $2M_1$  устойчив до температуры  $700 \pm 20^\circ C$ , при которой начинает разрушаться с образованием  $\beta$ -лейцита и  $\beta$ -сподумена. При охлаждении до комнатной температуры  $\beta$ -лейцит переходит в  $\alpha$ -лейцит. С учетом имеющихся литературных данных по терморентгенографии лепидолиты  $1M$  и  $2M_2$  разрушаются примерно при такой же температуре, то есть политипный состав не влияет на температурную устойчивость. Решающий вклад в термоустойчивость вносит химический состав слюд. Результаты проведенных исследований дают основание предсказывать возможности появления характерных минеральных ассоциаций в зависимости от состава и температурного режима изучаемой среды и способствуют развитию высокотемпературной кристаллохимии слюд.

Впервые проведена расшифровка кристаллических структур лепидолитов  $2M_1$  и  $3T$ , сосуществующих в одном образце и имеющих одинаковый химический состав. По данным монокристалльной съемки установлены и уточнены кристаллические структуры лепидолита  $2M_1$  и лепидолита  $3T$ , проведен их детальный анализ. Установлено упорядоченное

распределение катионов по октаэдрическим позициям, но с различной схемой распределения по транс- и цис-октаэдрам в лепидолитах 3Т и 2М<sub>1</sub>. В обеих структурах тетраэдрических катионы распределены неупорядоченно и тетраэдры имеют одинаковый состав. Координация межслоевого катиона также одинакова в обоих поли типах.

По данным международной базы ICSD имеется одна работа по расшифровке кристаллической структуры лепидолита 3Т. Расшифрованная нами структура лепидолита 3Т будет второй, при этом определена на более высоком уровне ( $R = 0,0327$ ).

Предполагается, что лепидолит 3Т и лепидолит 2М<sub>1</sub> растут, если выполняется условие упорядоченного распределения катионов, чему способствует слабое пересыщение и связанный с ним медленный рост, умеренные температура и давление.

## Список литературы

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: Учебное пособие. М.: КДУ, 2007, 720 с.
2. Геологический словарь / Отв ред. Паффенгольц К.Н. 2-е издание, исправленное. М.: Недра, 1978, 487 с.
3. Гордиенко В.В., Семенова Т.Ф., Симакова Ю.С. Состав и политипизм алюмолитовых слюд в гранитных пегматитах // Минералогический журнал. 1991. Т. 13. № 5. С. 67-84.
4. Корбел П., Новак М. Минералы: Иллюстрированная энциклопедия. М.: Лабиринт Пресс, 2004, 296 с.
5. Лапидес И.Л., Коваленко В.И., Коваль Л.В. Слюды редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977, 104 с.
6. Минералы: Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. IV. Вып. 1. Слюды. М.: Наука, 1992, 580 с.
7. Минералы: Справочник / Под ред. Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий, Н.Н. Мозгова, М.Н. Соколова. V. Вып. 1. Каркасные силикаты. Силикаты с разорванными каркасами. Полевые шпаты. М.: Наука, 2003, 583 с.
8. Минералы: Справочник / Под ред. Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий, Н.Н. Мозгова, М.Н. Соколова. V. Вып. 2. Каркасные силикаты. Фельдшпатоиды. М.: Наука, 2003. С. 97-114.
9. Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1998. №5. С. 55-65.
10. Павлишин В.И., Семенова Т.Ф., Рождественская И.В. Протолитионит-3Т: структура, типоморфизм и практическое значение // Минералогический журнал 1981, №1. С. 47-60.
11. Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н., Макагонова Ю.Е., Соколов П.Б. Гетерометрия и автодеформации в литиево-глиноземистых слюдах // Записки всероссийского минералогического общества, 1997. №2. С. 2-36.
12. Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н., Соколов П.Б. Природа политипных сростаний литиево-глиноземистых слюд // Записки всероссийского минералогического общества, 1989. №5. С. 1-13.
13. Рождественская И.В., Семенова Т.Ф., Франк-Каменецкий В.А. Новые данные о структуре слюд // Минералогический журнал, 1979. Т. 1. №2. С. 41-59.
14. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.:Недра, 1983, 360 с.
15. Сидоренко О.В., Звягин Б.Б., Соболева С.В. Кристаллическая структура парагонита-3Т // Кристаллография, 1977. № 5. С. 976-981.

16. Смит Д.В., Йодер Х.С. Экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма слюд. Вопросы геологии и минералогии слюд. М.: Мир, 1965. С. 209-212.
17. Соколов П.Б., Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н. Литий-глиноземистые слюды редкометальных пегматитов. (Об образовании скорлуповатых агрегатов литиевых слюд «барботов глаз») // Минералогический журнал, 1991. Т. 13. № 1. С. 41-59.
18. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
19. Чуйко Е.А. Кристаллохимические исследования алюмолитиевых слюд в широком интервале температур. Магистерская диссертация, СПб.: СПбГУ, Геологический факультет, 2012, 73 с. (Кафедра кристаллографии Геологического факультета СПбГУ).
20. Шуман В. Мир камня. Горные породы и минералы. М.: Мир, 1986. С. 162.
21. Backhaus. K. O. The crystal structure of a 1M-lepidolite // Crystal Research and Technology, 1983. №18. P. 1253-1260.
22. Brown B.E. The crystal structure of a 3T lepidolite // Amer. Miner., 1978. № 68. P. 332-336.
23. Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification / Ed. G.W. Brindly, G.Brown. L: Mineral, 1980. 495 p.
24. Guven N., Burnham Ch.W. The crystal structure of 3T muscovite // Carnegie Inst Wash. Year Book, 1966. № 65. 290-293 p.
25. Hazen R.M., Burnham C.W. The crystal structure of one-layer phlogopite and annite // Amer. Miner., 1973 № 58. 889-900 p.
26. Liang J-J., Hawthorne F.C. Rietveld refinement of micaceous materials: muscovite-2M<sub>1</sub>, a comparison with single-crystal structure refinement // Can. Mineral, 1996 № 34. P. 115.
27. Sartory F. The crystal structure of a 2M<sub>1</sub>-lepidolite // Tscherma's mineral. und petrogr. Mitt., 1977. № 24. p. 23
28. Sartory F., Franzini M., Merlino S. Crystal structure of a 2M<sub>2</sub>-lepidolite // Acta Cryst., 1973. 29. 573-578 p.
29. Takeda H. Comparasion of observed and predicted structural parameters of mica of high temperature // Acta Cryst., 1975. № 31. 24-44 p.

*Ресурсы сети Интернет:*

1. <http://www.mining-enc.ru/p/politipiya> – Горная энциклопедия.
2. <http://www.xrd.spbu.ru> – Ресурсный центр РДМИ СПбГУ
3. <http://www.infoescola.com> – Информационный портал
4. <http://www.mindat.org> – Международный каталог минералов